

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA

FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE POLIANILINA E
NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO
INTERFACIAL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
SUPERCAPACITOR

CURITIBA

2015

VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA

FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE POLIANILINA E
NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO
INTERFACIAL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO
SUPERCAPACITOR

Tese apresentada como parte dos requisitos para
a obtenção do Título de Doutor em Química, Área
de Concentração: Química Inorgânica, Curso de
Pós-Graduação em Química, Departamento de
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2015

S729f

Souza, Victor Hugo Rodrigues de

Filmes finos de nanocompósitos entre polianilina e nanoestruturas de carbono obtidos por polimerização interfacial: preparação, caracterização e aplicação como supercapacitor / Victor Hugo Rodrigues de Souza. – Curitiba, 2015.

138 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zabin .

Bibliografia: p. 129-136.

1. Filmes finos. 2. Nanocompósitos. 3. Nanoestruturas. 4. Polimerização. 5. Polianilina. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zabin, Aldo José Gorgatti. III. Título.

CDD: 530.4175


TERMO DE APROVAÇÃO

**FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE POLIANILINA E
NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO
INTERFACIAL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
COMO SUPERCAPACITOR**

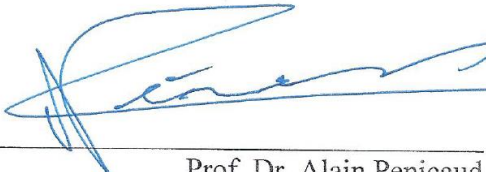
por

VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA

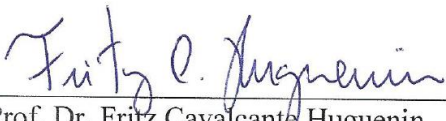
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



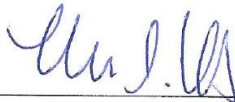
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Orientador
Dep. de Química – UFPR




Prof. Dr. Alain Penicaud
Centre de Recherche Paul Pascal
Université de Bordeaux



Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin
Departamento de Química – USP/Ribeirão Preto



Prof.ª Dr.ª Elisa Souza Orth
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 15 de outubro de 2015.

Dedico à minha família
(Helena, Claudio, Maria Helena, Marcus, Bárbara e Bianca)
por todo apoio, amor e carinho ao longo dessa jornada!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin pela orientação científica, pela amizade e por todas as oportunidades e conselhos dados durante esse período. Obrigado por me permitir fazer parte daquela que é a extensão de seu lar!

Ao Dr. Alain Penicaud pela supervisão durante o trabalho desenvolvido no CRPP/França, pela hospitalidade e amizade durante meu período em Bordeaux.

Aos membros da banca Dr. Alain Penicaud, Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin, Prof^a. Dr^a. Elisa Souza Orth e Prof. Dr. Herbert Winnischofer por aceitarem o convite para participação da minha banca de defesa de tese.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela contribuição no exame de qualificação.

À Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira pela colaboração nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e por todos os momentos agradáveis em sua companhia.

Ao CME-UFPR pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao PLACAMAT-Universidade de Bordeaux pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Aos meus pais, Helena e Claudio, e aos meus irmãos, Marcus e Bárbara, por todo amor, carinho e por todo suporte em minha vida.

À minha esposa, Maria Helena, por compartilhar seu amor e por todo suporte nos diferentes momentos desse nosso período juntos. Obrigado por iluminar minha vida e por ser a razão de seguir em frente!

À família Verdan, por ser minha segunda família.

Aos amigos do GQM Mascote, Foz, Salsicha, Adir, Carlão, Leandro, Elisa, Laís, Samantha, Jéssica, Carola, Camila, Hiany e Ariane pelas discussões científicas e por todos os momentos divertidos no laboratório.

Ao amigo Fábio da Silva Lisboa, pela grande amizade e por mostrar que a irmandade transcende o fator genético.

Ao amigo Rodrigo Villegas Salvatierra, por todos os ensinamentos sobre o método interfacial, pelo trabalho desenvolvido em conjunto e pela amizade.

Ao companheiro Luiz Carlos Mariano pelo trabalho em conjunto e demais companheiros do DINE-UFPR (Cadu, Marcelo, Lucas, Nicholas e Cléber) pela amizade.

A todos os colegas do CRPP/França, principalmente a Yu Wang, George Bepete, Katerina Kampioti e Kai Huang, que além da amizade, me auxiliaram nas atividades de laboratório.

Ao Departamento de Química da UFPR, pela contribuição na minha formação profissional.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

Esse trabalho consiste na síntese de compósitos envolvendo polianilina e nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono de paredes simples e grafeno) pelo método interfacial, na forma de filmes finos e transparentes estabilizados na interface entre dois líquidos imiscíveis. Os compósitos sintetizados foram estudados visando à aplicação desses materiais como pseudocapacitores. Três métodos de processamento das nanoestruturas de carbono foram adotados para a síntese dos filmes compósitos: i) dispersão dos nanotubos de carbono em solvente orgânico utilizando ultrassom de ponta; ii) formação de soluções em solventes polares apróticos de nanotubos de carbono carregados negativamente sob atmosfera inerte; iii) síntese química de nanoestruturas de grafeno utilizando benzeno como material de partida. As propriedades dos compósitos preparados a partir da dispersão de nanotubos mostraram dependência entre a concentração de nanotubos de carbono e anilina. A presença de nanotubos distribuídos em feixes com tamanho entre 10 e 50 nm foi predominante em todos os compósitos. Os valores de capacitância específica volumétrica (C_v) foram dependentes da quantidade de polianilina formada e sua interação com os nanotubos de carbono, sendo o maior valor de C_v alcançado para esse sistema de $184,75 \text{ F cm}^{-3}$. A formação de soluções de nanotubos de carbono carregados negativamente favoreceu a individualização dessas nanoestruturas, e foi observada uma distribuição desses nanotubos na matriz polimérica na forma de pequenos feixes entre 2 e 5 nm, valor equivalente a 2 - 5 tubos. A síntese interfacial da polianilina nesse sistema foi realizada na presença de dois solventes orgânicos imiscíveis, o que proporciona um caráter inédito para a síntese desse polímero condutor. O maior valor de C_v para esse sistema foi de $231,4 \text{ F cm}^{-3}$. O método de síntese química de grafeno a partir do benzeno mostrou a capacidade de sintetizar compósitos entre grafeno e polianilina em uma única etapa. A polianilina formada apresentou uma estrutura vibracional e eletrônica característica de dopagem secundária, como resultado da interação do polímero com as folhas de grafeno e com as espécies de ferro remanescentes após a síntese dos compósitos. O maior valor de C_v para essas amostras foi de $267,2 \text{ F cm}^{-3}$. Capacitores sólidos sobre substratos flexíveis foram construídos, e os valores de C_v desses dispositivos foram de 76,7 e $95,5 \text{ F cm}^{-3}$. Também foi construído um capacitor sólido flexível utilizando apenas filmes interfaciais de MWNT/PAni sob dopagem secundária como substrato condutor e SWNT/PAni como material armazenador de energia elétrica. O valor de C_v desse capacitor sólido foi de $50,0 \text{ F cm}^{-3}$.

Palavras chave: filmes interfaciais, polianilina, nanotubos de carbono, síntese química de grafeno, pseudocapacitores.

ABSTRACT

This work consists in the synthesis involving polyaniline and carbon nanostructures (single-walled carbon nanotubes and graphene) composites through the interfacial method, as thin and transparent films assembled at the interface of two immiscible liquids. The composites were studied aiming the further application of these materials as pseudocapacitors. Three different approaches to process the carbon nanostructures were adopted in order to synthesize the composites: i) from single-walled carbon nanotubes dispersion in organic solvent using a probe ultrasound; ii) from solutions in aprotic organic solvents of negatively charged single-walled carbon nanotubes under inert atmosphere; iii) from chemically synthesized graphene nanostructures using benzene as building block. The properties of the composites synthesized from carbon nanotubes dispersion were strictly related to the carbon nanostructure/aniline ratio. The presence of a network of carbon nanotubes bundles with size between 10 and 50 nm was remarkably noticed for all composites. Volumetric specific capacitance (C_v) values were related to the amount of polyaniline and its interaction to the carbon nanotubes, being 184.75 F cm^{-3} the highest value of C_v achieved for this system. The formation of negatively charged carbon nanotube solutions resulted in individualization of these nanostructures, and it was noticed a distribution of small bundles of carbon nanotubes ranging from 2 to 5 nm over the polymer, which match to 2-5 tubes. The interfacial synthesis of polyaniline was fulfilled using two immiscible organic solvents, which is groundbreaking for the synthesis of the conducting polymer. The highest value of C_v was 231.4 F cm^{-3} for this system. The chemically synthesized graphene from benzene as building block exhibited the capability to synthesize graphene and polyaniline composites in a single step. The conducting polymer presented vibrational and electronic structure resembling to the polyaniline over secondary doping, resulting from the interaction between the polyaniline chains with the graphene sheets and the iron species remaining from the synthesis of the composites. The highest value of C_v was 267.2 F cm^{-3} for one of these samples. All solid capacitors over flexible substrates were also built up, and C_v values of 76,7 e $95,5 \text{ F cm}^{-3}$ were the best values of C_v for these devices. An all solid and flexible capacitor was also building up only using interfacial thin films of MWNT/PAni over secondary doping as conducting substrate and SWNT/PAni as charge storage material. The C_v value of 50.0 F cm^{-3} was obtained for this capacitor.

Keywords: thin films, polyaniline, carbon nanotubes, chemically synthesized graphene, pseudocapacitors

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Curva de Ragone de densidade de energia e densidade de potência para as diferentes classes de dispositivos de armazenamento de energia elétrica (a); mecanismos de armazenamento de energia elétrica por dupla camada elétrica (b) e por pseudocapacitância redox (c).	18
FIGURA 2 – Diferentes formas da polianilina obtidas a partir da polimerização da anilina.	20
FIGURA 3 – Protonação das cadeias da polianilina com formação de pôlarons e bipôlarons (a) e transporte de elétrons e buracos nas cadeias da polianilina (b). Os sinais positivos representam os cátions-radicaís atuando como buracos e os sinais negativos representam os pares de elétrons dos nitrogênios neutros.	21
FIGURA 4 – Relação entre viscosidade, cristalinidade, estrutura eletrônica e condutividade da polianilina com a quantidade de dopante secundário (m-cresol)...	23
FIGURA 5 – Diferentes nanoestruturas de carbono com hibridizações sp^2 provenientes de um mesmo bloco construtor (grafeno).	24
FIGURA 6 – Representação de uma folha de grafeno e dos orbitais σ e π envolvidos nas ligações dos átomos de carbono (a), da estrutura de bandas σ/σ^* e π/π^* (b) e da zona de Brillouin hexagonal com os cones de Dirac localizados em cada átomo de carbono.	26
FIGURA 7 – Reações envolvidas na formação de grafeno obtidos por síntese química a partir de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (a) e escala com as diferentes estruturas de grafeno e seus precursores.	27
FIGURA 8 – Estruturas dos nanotubos de carbono obtidos por Iijima (a) e das estruturas obtidas por Oberlin (b).	29
FIGURA 9 – Estruturas dos SWNT com diferentes quiralidades (a), representação de uma folha de grafeno com os índices (m,n) (b) e com o vetor quiral (c).	30
FIGURA 10 – Densidades de estados exibindo a banda de valência com valores negativos, a banda de condução com valores positivos e o nível de Fermi a 0 eV para nanotubos <i>armchair</i> (a) e <i>zigzag</i> (b).	31
FIGURA 11 – Representação de algumas das técnicas utilizadas e morfologias resultantes de compósitos envolvendo polianilina, SWNT e grafeno.	33
FIGURA 12 – Representação de um capacitor sólido flexível (a) e exemplo de um dispositivo construído a partir de um compósito entre nanotubos de carbono e polianilina (b).	34
FIGURA 13 – Alguns dos sistemas desenvolvidos a partir do método interfacial de obtenção de filmes finos no Grupo de Química de Materiais (GQM).	35
FIGURA 14 - Representação esquemática do procedimento experimental para síntese dos nanocompósitos.	39
FIGURA 15 – Representação esquemática resumida do procedimento experimental adotado para a síntese dos nanocompósitos entre os sais de SWNT e polianilina.	42

FIGURA 16 – Representação esquemática do procedimento de síntese dos nanocompósitos entre grafeno e polianilina.	43
FIGURA 17 – Representações esquemáticas da montagem dos pseudocapacitores sólidos construídos. FONTE: Preparado pelo autor.	45
FIGURA 18 – Filmes de SWNT puro e compósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96 e 1:144 depositados sobre vidro (esquerda para direita) (a) e filme SWNT/PAni 1:96 depositado sobre PET (b).....	49
FIGURA 19 – Imagens de MEV dos filmes de (a) PAni; (b) SWNT; (c) SWNT/PAni 1:16; (d) SWNT/PAni 1:96 e (e) SWNT/PAni 1:144 com escala de 5 μm	51
FIGURA 20 – Imagens de MEV dos filmes de (a) PAni; (b) SWNT; (c) SWNT/PAni 1:16; (d) SWNT/PAni 1:96 e (e) SWNT/PAni 1:144 com escala de 1 μm	52
FIGURA 21 – Representação esquemática do recobrimento dos feixes de SWNT pela polianilina: (a) baixa quantidade inicial de monômero; (b) alta quantidade inicial de monômero.	53
FIGURA 22 – Imagens de MET dos filmes de SWNT puro (a-b); SWNT/PAni 1:16 (c-d) e SWNT/PAni 1:96 (e-f).....	55
FIGURA 23 – Espectro na região do UV-Visível para (a) SWNT e (b) PAni pura e nanocompósitos. Diagrama de níveis de energia do sal esmeraldina (c).	56
FIGURA 24 – Espectros Raman do filme de polianilina pura (a) e dos filmes de SWNT puro e compósitos com ampliação da região entre 1000 e 1750 cm^{-1} (b); ampliação de (b) entre 1000 e 1750 cm^{-1} (c); estruturas polarônicas e bipolarônicas da polianilina (d); representação de uma estrutura do tipo fenazina (e).	58
FIGURA 25 – Voltametria cíclica dos filmes compósitos e puros (a); valores de capacitância específica e espessura (b) e valores de tempo de carga e descarga em função do potencial (c) dos filmes compósitos e polianilina pura.	60
FIGURA 26 – Comportamento eletroquímico dos nanocompósitos com nanotubos contendo diferentes razões de aspecto: (a) Voltametria cíclica, (b) tempo de carga e descarga e (c) valores de capacitância específica e espessura dos filmes.	64
FIGURA 27 - Tempo de carga e descarga em função do potencial dos filmes de PAni puro e de SWNT/PAni 1:96 (a) e valores de capacitância específica e espessura com diferentes camadas depositadas (b).	66
FIGURA 28 – Representação esquemática do circuito equivalente utilizado no sistema nanocompósito/eletrólito.	67
FIGURA 29 – Curva de Nyquist para os filmes compósitos e polianilina puro. Pontos: dados experimentais; linhas contínuas: ajuste das curvas.....	68
FIGURA 30 – Representação esquemática dos objetivos para síntese dos filmes compósitos a partir dos nanotubos individualizados.	70
FIGURA 31 – Representações esquemáticas para a formação dos sais de SWNT pelos métodos do naftaleneto (a) e por intercalação de potássio (b).	71
FIGURA 32 – Espectros Raman (638 nm) dos sais de nanotubo e nanotubo puro após exposição ao ar (a) e espectros de absorção na região do UV-visível em THF sob atmosfera inerte (b).	73

FIGURA 33 – Representação da molhabilidade de uma partícula em sistema óleo/água (a) adaptada de [99]; e filme compósito SWNT _{naftaleneto} /PAni antes (b) e após (b) a troca dos solventes.	74
FIGURA 34 – Espectros de absorção na região do UV-Visível dos compósitos SWNT _{naftaleneto} /PAni e PAni pura (a) e compósitos SWNT _{intercalação} /PAni (b).	75
FIGURA 35 – Espectros Raman (638 nm) da polianilina pura e dos compósitos com SWNT _{intercalação} /PAni (a) e SWNT _{naftaleneto} /PAni (b) com proporção 1:200, 1:100, 1:50 e 1:20.	77
FIGURA 36 – Imagens de MEV dos filmes compósitos SWNT _{intercalação} /PAni (a-d) e SWNT _{naftaleneto} /PAni (e-h) com proporção 1:20. 1:50, 1:100 e 1:200. Magnificação de 1 μm	79
FIGURA 37 – Imagens de MEV dos filmes compósitos SWNT _{intercalação} /PAni (a-d) e SWNT _{naftaleneto} /PAni (e-h) com proporção 1:20. 1:50, 1:100 e 1:200. Magnificação de 2 μm	80
FIGURA 38 – Imagens de MEV do filme de polianilina pura.	81
FIGURA 39 – Imagens de MET-AR do filme compósito SWNT _{intercalação} /PAni 1:20 em diferentes regiões com escala de 20 (a), 10 (b) e 5 nm (c-d).	82
FIGURA 40 – Imagens de MET-AR do filme compósito SWNT _{naftaleneto} /PAni 1:20 em diferentes regiões com escala de 20 (a), 10 (b) e 5 nm (c-d).	83
FIGURA 41 – Voltamogramas dos filmes compósitos SWNT _{intercalação} /PAni (a) e SWNT _{naftaleneto} /PAni (b) na faixa de potencial de -0,2 a 0,95 V com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}	84
FIGURA 42 – Valores de Cv (F cm^{-3}) para todos os compósitos (a) e estabilidade frente a 400 ciclos de carga e descarga para os filmes compósitos SWNT _{intercalação} /PAni (b) e SWNT _{naftaleneto} /PAni e polianilina pura (c).	86
FIGURA 43 – Curvas de Nyquist para os filmes compósitos SWNT _{intercalação} /PAni (a) e SWNT _{naftaleneto} /PAni e polianilina pura (b).	88
FIGURA 44 – Representação esquemática dos objetivos da síntese entre grafeno e polianilina pelo método interfacial.	89
FIGURA 45 – Mecanismos para a formação da polianilina pelo método clássico (a) e moderno.	90
FIGURA 46 – Mecanismo proposto para a formação do grafeno a partir do benzeno.	92
FIGURA 47 – Imagens de MEV das amostras de grafeno puro antes (a)-(b) e após (c)-(e) a remoção das espécies de ferro.	94
FIGURA 48 – Imagens de MEV da amostra de grafeno puro sem tratamento com ditionito de sódio (a) e espectros obtidos por EDS referentes as regiões apontadas pelas setas branca (b) e vermelha (c).	95
FIGURA 49 – Difrátogramas de raios-X dos filmes de grafeno sintetizado quimicamente antes e após processo de remoção de óxidos.	96
FIGURA 50 – Imagens de MET do filme de grafeno puro.	98
FIGURA 51 – Imagens de MEV dos filmes compósitos grafeno/PAni com 2 (a)-(b), 10 (c)-(d), 20 (e)-(f) e 100 μL de anilina.	99

FIGURA 52 – Imagens obtidas por MEV do filme de polianilina puro com escala de 5 μm (a) e 500 nm (b).....	101
FIGURA 53 – Micrografias obtidas por MET da amostra grafeno/PAni com 10 μL de anilina.....	102
FIGURA 54 – Imagem fotográfica dos filmes de grafeno e grafeno/PAni com 2, 10, 20 e 100 μL de anilina (da esquerda para a direita) depositados sobre substrato de vidro (a); espectros na região do UV-visível da amostra de grafeno (b); na região do UV-Visível-NIR para os compósitos grafeno/PAni (c); e para o filme compósito com 20 μL de anilina e para a polianilina pura (d).	104
FIGURA 55 – Espectros Raman dos filmes compósitos grafeno/PAni e polianilina pura (a) e ampliação da região entre 1000 e 1750 cm^{-1} (b).	106
FIGURA 56 – Curvas voltamétricas na faixa de potencial de -0,2 a 0,95 V (a); valores de C_v (b); tempos de carga e descarga (c); e estabilidade frente aos ciclos de carga e descargas dos filmes compósitos grafeno/PAni e polianilina pura.....	109
FIGURA 57 – Curvas de Nyquist para os filmes compósitos grafeno/PAni juntamente com a ampliação da região de alta frequência. Pontos: dados experimentais. Linhas contínuas: ajuste das curvas.	111
FIGURA 58 – Imagens do filme compósito depositado sobre os eletrodos (a), do dispositivo disposto lateralmente (b), torcido (c) e dobrado (d).....	114
FIGURA 59 – Medidas de voltametria cíclica (a) e de carga e descarga (b) do dispositivo SWNT/PAni 1:96 sob diferentes deformações mecânicas.	115
FIGURA 60 – Voltamogramas (a) e medidas de carga e descarga (b) do dispositivo sólido após deformações mecânicas consecutivas.....	116
FIGURA 61 – Medidas de estabilidade frente a medidas de carga e descarga (a) e avaliação da janela de potencial (b) do capacitor sólido.	117
FIGURA 62 – Curva de Nyquist do dispositivo sólido construído a partir do filme compósito SWNT/PAni 1:96.....	119
FIGURA 63 – Imagens fotográficas do capacitor sólido grafeno/PAni 20 μL antes da torção (a), disposto lateralmente (b) e torcido (c), voltamogramas do capacitor sob diferentes configurações (d) e medidas de carga e descarga do capacitor antes e durante torção (e).....	120
FIGURA 64 – Imagens fotográficas do filme compósito entre MWNT/PAni sob dopagem secundária e SWNT/PAni sobre substrato flexível (a) e do dispositivo construído a partir de dois eletrodos (b) e tempo de carga e descarga em função do potencial (c).....	122
FIGURA 65 – Curva de Ragone dos compósitos preparados nesse trabalho e outros descritos na literatura ^[126] (Adaptado de ^[126]).....	125

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Volumes de anilina e quantidade em massa de PSA utilizados na síntese dos nanocompósitos e polianilina pura ($m_{SWNT} = 0,1$ mg).	39
TABELA 2 – Dados experimentais para a síntese dos nanocompósitos a partir dos sais de nanotubos de carbono e polianilina ($m_{SWNT} = 0,1$ mg).	42
Tabela 3 – Valores de Cv e de espessura para os compósitos SWNT/PAni, PAni pura, MWNT _{comercial} /PAni e MWNT-Fe/PAni.	62
Tabela 4 – Valores de Cv e espessura para os compósitos SWNT _{intercalação} /PAni, SWNT _{naftaleneto} /PAni e PAni pura.....	85
Tabela 5 – Valores de Cv e espessura dos compósitos grafeno/PAni e da PAni pura.	110
TABELA 6 – Valores de Cv obtidos nesse trabalho com outros descritos na literatura.	124

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Cv – Capacitância específica volumétrica

SWNT – *Single wall carbon nanotubes*

PAni – polianilina

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR – Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução

MWNT – *Multiwall carbon nanotubes*

PSA – Perssulfato de amônio

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

CDCE – Capacitor de dupla camada elétrica

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

THF – tetrahidrofurano

CoMoCat – Catalisador de cobalto e molibdênio

PVA – álcool polivinílico

PET – politereftalato de etileno

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

VC – Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA ELÉTRICA.....	16
1.2 POLIANILINA	19
1.3 NANOESTRUTURAS DE CARBONO	24
1.3.1 Grafeno.....	25
1.3.2 Nanotubos de carbono	28
1.4 NANOCOMPÓSITOS E OBTENÇÃO DE FILMES FINOS.....	32
2 OBJETIVOS.....	37
2.1 OBJETIVO GERAL.....	37
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
3 EXPERIMENTAL	38
3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE SWNT/PAni.....	38
3.2 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE SOLUÇÃO DE SAL DE SWNT INDIVIDUALIZADOS E POLIANILINA	40
3.2.1 Síntese do sal de SWNT pelo método do naftaleneto	40
3.2.2 Síntese do sal de SWNT pelo método de intercalação de potássio.....	40
3.2.3 Síntese dos nanocompósitos entre os sais de SWNT e polianilina	41
3.3 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE GRAFENO E POLIANILINA	43
3.4 CONSTRUÇÃO DOS PSEUDOCAPACITORES SÓLIDOS.....	44
3.5 CARACTERIZAÇÃO.....	45
3.5.1 Espectroscopia na região do UV-Visível	45
3.5.2 Espectroscopia Raman.....	46
3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
3.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR).....	46
3.5.5 Medidas eletroquímicas.....	46
3.5.6 Perfilometria	47
3.5.7 Difratometria de raios X.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 NANOCOMPÓSITOS SWNT/PANI	49
4.2 NANOCOMPÓSITOS ENTRE SOLUÇÃO DE SAL DE SWNT INDIVIDUALIZADOS E POLIANILINA	70

4.3 NANOCOMPÓSITOS ENTRE GRAFENO E POLIANILINA	89
4.4 CAPACITORES SÓLIDOS	113
4.4.1 Capacitor sólido flexível SWNT/Pani 1:96	113
4.4.2 Capacitor sólido flexível grafeno/Pani 20 μL	119
4.4.3 Capacitor sólido flexível GQM.....	121
4.5 COMPARATIVO ENTRE OS VALORES DE C_v COM A LITERATURA.....	123
5 CONCLUSÕES	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas e ambientalmente corretas de produção de energia elétrica tem sido o alvo de um número cada vez maior de pesquisas. Esse interesse tem como finalidade substituir as fontes não renováveis, que têm se tornado cada vez mais escassas e são as grandes causadoras da emissão crescente de CO₂ no meio ambiente, como também algumas fontes de produção de energia elétrica renovável como a produzida por usinas hidroelétricas, que causam dano ambiental considerável, além de serem inviáveis em países com baixo potencial hidrográfico. Dentre as fontes “limpas” para produção de energia elétrica, a energia eólica e a solar têm sido consideradas como candidatas em potencial para assumir tal posição, mas ambas são fontes intermitentes de produção de energia elétrica.

Independente de qual seja a fonte de produção de energia elétrica, todas são baseadas na produção e consumo contínuos, sendo que o excesso de energia elétrica produzido é desperdiçado. Dessa forma, a utilização de dispositivos capazes de armazenar a energia elétrica de maneira eficiente torna-se um grande desafio para a comunidade científica, além de um objeto de grande interesse econômico. Baterias e capacitores eletroquímicos são dispositivos amplamente utilizados para tal finalidade, sendo de extrema importância para a área tecnológica. ^[1]

O avanço da ciência de materiais em escala nanométrica (nanociência) tem servido como uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias, já que esses materiais apresentam propriedades diferenciadas daqueles em escala micro e milimétrica. Esse desenvolvimento possibilita não apenas a miniaturização de diversos dispositivos, como também exige uma manipulação precisa de átomos e moléculas a fim de modular as propriedades desses nanomateriais conforme a aplicação desejada. ^[2] Para aplicação em capacitores eletroquímicos, por exemplo, a nanotecnologia tem uma grande contribuição por produzir materiais com elevada área superficial. Dentre os nanomateriais aplicados em capacitores eletroquímicos, nanoestruturas de carbono (especificamente os nanotubos de carbono e o grafeno) e a polianilina possuem um grande potencial tecnológico devido às suas propriedades intrínsecas, como elevada condutividade elétrica e resistência mecânica atribuída às estruturas de carbono, ^[3-5] e fácil

processabilidade e capacidade de modulação da condutividade elétrica do polímero conjugado.

A capacidade de processar um nanomaterial na forma de filme fino homogêneo previamente à sua aplicação tem se tornado um parâmetro fundamental, principalmente nos últimos anos, pois há uma crescente exigência por dispositivos que tenham suas dimensões miniaturizadas e que mesmo assim apresentem excelente desempenho. Concomitantemente, o desenvolvimento de métodos com um número mínimo de etapas para se alcançar o nanomaterial na forma de filme fino torna-se extremamente interessante, pois agrega os conceitos de facilidade e viabilidade econômica. Ademais, a possibilidade de deposição desses filmes em substratos que sejam transparentes e flexíveis, além da manutenção de suas propriedades mesmo sob regime de deformações mecânicas, são características que vão de encontro ao que se busca, por exemplo, para o desenvolvimento de dispositivos portáteis flexíveis.

A presente tese apresenta a síntese de nanocompósitos entre polianilina e nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono de paredes simples e grafeno sintetizado quimicamente) na forma de filmes finos e transparentes, obtidos na interface de dois líquidos imiscíveis, para a construção de um supercapacitor sólido flexível. As diferentes características de alguns tópicos previamente abordados serão discutidas nos itens posteriores.

1.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA ELÉTRICA

Dentre os dispositivos de armazenamento de energia elétrica, baterias e capacitores são os mais amplamente utilizados para tal finalidade. Embora ambos dispositivos cumpram a mesma função, os mecanismos de armazenamento e as características que os mesmos apresentam são diferentes. Os processos de armazenamento e distribuição de energia nas baterias são resultantes de reações eletroquímicas, e normalmente estão associados com uma capacidade de armazenar grandes quantidades de energia e distribuí-las de forma lenta, resultando em elevados valores de densidade de energia (Wh kg^{-1} ou Wh cm^{-3}). ^[1] Devido às mudanças

estruturais causadas pelos seguidos processos de carga e descarga em baterias, esses dispositivos apresentam algumas limitações, como um ciclo de vida curto com queda abrupta da capacidade já nos primeiros ciclos de funcionamento, além de processos de carga e descarga lenta, limitando dessa forma a velocidade com que a energia é distribuída (baixa densidade de potência – W kg^{-1} ou W cm^{-3}). [6]

Ao contrário do que ocorre nas baterias, os capacitores eletroquímicos armazenam energia elétrica por um processo de separação de cargas positivas e negativas na presença de um eletrólito, seja por um mecanismo de dupla camada elétrica ou por pseudocapacitância redox, o que resulta em valores de densidade de potência elevados. Ademais, os capacitores eletroquímicos normalmente estão associados com uma elevada estabilidade frente a processos de carga e descarga, como também uma velocidade muito alta de armazenamento e distribuição da energia elétrica. [1, 6-7] Esses capacitores eletroquímicos são diferentes dos capacitores clássicos, os quais são constituídos por duas placas paralelas separadas por um material isolante. [7-9] De uma maneira geral, as baterias estão associadas com elevados valores de densidade de energia, enquanto que altos valores de densidade de potência são normalmente associados com os capacitores eletroquímicos (Figura 1 (a)). As linhas tracejadas com valores de tempo que cruzam o gráfico são referentes às constantes de tempo para cada dispositivo, obtido a partir da razão entre a densidade de energia e de potência. [10] Esses valores indicam por quanto tempo a energia elétrica armazenada no dispositivo é disponibilizada.

Os capacitores eletroquímicos podem ser classificados em três tipos dependendo do mecanismo de armazenamento de energia elétrica, sendo eles os capacitores de dupla camada elétrica (CDCE), pseudocapacitores redox e capacitores híbridos. Os CDCE têm a energia elétrica armazenada na interface entre o material ativo sobre o eletrodo e o eletrólito através do acúmulo de cargas positivas e negativas formando as camadas elétricas, mas sem o envolvimento de nenhum processo Faradaico (Figura 1 (b)). [8-9] Esse tipo de capacitor eletroquímico possui longo ciclo de vida frente aos processos de carga e descarga, além de funcionar sob janela de potencial de até 1 V em solventes aquosos e 3,5 V em solventes não aquosos. A energia elétrica nessa classe de capacitores é muitas vezes limitada pela interface do material ativo e o eletrólito, e normalmente materiais a base de carbono, como carbono ativado, nanotubos de carbono, grafeno, etc, são os mais aplicados para essa classe.

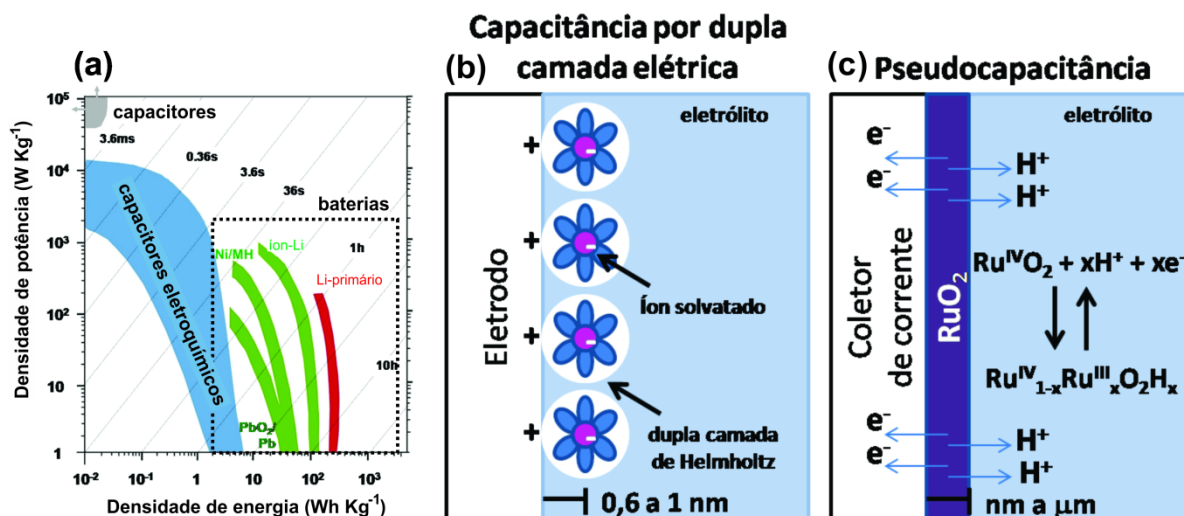


FIGURA 1 – Curva de Ragone de densidade de energia e densidade de potência para as diferentes classes de dispositivos de armazenamento de energia elétrica (a); mecanismos de armazenamento de energia elétrica por dupla camada elétrica (b) e por pseudocapacitância redox (c).

FONTE: Modificado pelo autor de [1].

A capacitância em pseudocapacitores redox surge devido à formação de uma dupla camada elétrica resultante de reações Faradaicas que ocorrem no material ativo presente no coletor de corrente, de modo reversível e com uma velocidade muito alta (Figura 1 (c)). [6, 9] Normalmente, essa classe de capacitores apresenta elevados valores de capacitância específica comparados ao CDCE, mas, por outro lado, tem seu ciclo de vida comprometido. Os materiais mais comumente aplicados em pseudocapacitores redox são os polímeros conjugados e os óxidos metálicos. Como exemplificado na Figura 1 (c), a formação da dupla camada no RuO₂ ocorre através da adsorção de prótons à superfície do óxido metálico, enquanto que em polímeros conjugados como a polianilina, por exemplo, esse processo é resultante da adsorção de contra íons ao polímero devido a reações redox que ocorrem nos mesmos.

Finalmente, a terceira classe de capacitores eletroquímicos corresponde aos capacitores híbridos, que nada mais são do que dispositivos que combinam um dos eletrodos com reações Faradaicas e outro eletrodo com características de capacitores de dupla camada elétrica no mesmo capacitor eletroquímico. [6] Nesses dispositivos, o eletrodo com características capacitivas de dupla camada elétrica é normalmente composto por nanotubos de carbono, devido à sua elevada área superficial e condutividade elétrica, enquanto que o outro eletrodo pode ser composto por dois tipos de materiais, ou por nanomateriais capazes de intercalar íons lítio em sua

estrutura (como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) os quais apresentam características de materiais presentes em baterias; ou por nanomateriais com características pseudocapacitivas, como é o caso dos polímeros conjugados. [2, 9]

Em um contexto geral, polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono dominam o cenário como nanomateriais ativos presentes em capacitores eletroquímicos, sejam aplicados isoladamente ou mesmo na forma de compósitos. Nos tópicos subsequentes, uma descrição mais detalhada sobre a polianilina e duas nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono e grafeno) será abordada a fim de entender o interesse demasiado nessas duas classes de nanomateriais para aplicação em capacitores eletroquímicos.

1.2 POLIANILINA

A polianilina pode ser considerada como um dos polímeros intrinsecamente condutores mais antigos. Sua descoberta é datada de aproximadamente 180 anos atrás, quando Runge observou a partir de alguns experimentos que um sólido verde escuro o qual mudava sua cor para preto, era produzido a partir do aquecimento de uma mistura de cloreto de cobre (II) e nitrato de anilina a $100\text{ }^\circ\text{C}$. [11] O termo polianilina começou a ser utilizado apenas a partir do meio do século 20, fundamentada pelo conceito de Staudinger para macromoléculas, mas ganhou notoriedade a partir das publicações de MacDiarmid e Travers, que descobriram uma enorme mudança na condutividade da polianilina em ordem de magnitude maior que 10 ao converter a base esmeraldina a sal esmeraldina. Isso possibilitou que novas perspectivas fossem estabelecidas com relação à aplicação da polianilina.

A estrutura desse polímero intrinsecamente condutor é composta pela presença de anéis benzenóides (presença de grupos amina) e de anéis quinóides (presença de grupos diimina) distribuídos ao longo da cadeia polimérica. A polianilina possui três estados de oxidação, sendo esses denominados como forma leucoesmeraldina, que é a forma totalmente reduzida contendo apenas unidades benzenóides na estrutura do polímero; a forma esmeraldina, que a forma semi oxidada/semi reduzida com a presença de um anel quinóide por unidade repetitiva; e

finalmente, a forma pernigranilina, a qual contém dois anéis quinóides por unidade repetitiva, sendo considerada a forma mais oxidada da polianilina. As diferentes estruturas das formas base da polianilina são apresentadas na Figura 2.

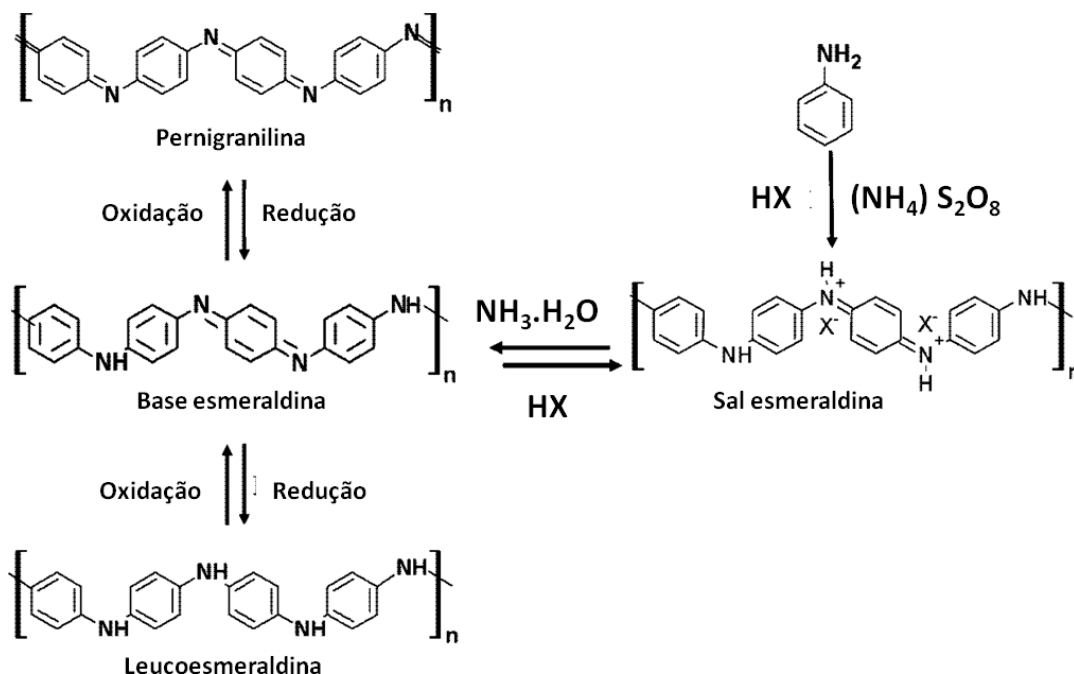


FIGURA 2 – Diferentes formas da polianilina obtidas a partir da polimerização da anilina.

FONTE: Modificado pelo autor de [12].

A forma esmeraldina é a que resultará na forma condutora da polianilina. Entretanto, a base esmeraldina (forma representada na Figura 2) é isolante, e para que haja uma mudança para a forma condutora do polímero conjugado é necessário que ocorra um processo denominado *doping*. Esse processo ocorre a partir da protonação dos átomos de nitrogênio diimina presente nas cadeias poliméricas quando a polianilina é exposta a um ácido. A forma protonada da polianilina é denominada como sal esmeraldina, e esse processo de protonação é acompanhado pela mudança da cor azul para verde. No processo de doping da polianilina não ocorre mudança no número de elétrons da cadeia polimérica, de maneira diferente do que acontece para os outros polímeros condutores. [13] Em um primeiro momento é formado um polímero com a presença de bipôlarons, caracterizados pela presença de dicátions localizados nos nitrogênios diimina protonados (Figura 3 (a)). Através de uma reação redox interna, ocorre uma mudança dessas estruturas de bipôlarons para formação de dois pôlarons (cátion-radical), portadores de carga que estão diretamente

relacionados a presença de cadeias poliméricas mais planares ^[14] e são responsáveis pela condutividade de elétrons na estrutura do polímero.

O transporte de elétrons na polianilina ocorre através de um mecanismo de saltos (*hopping*) entre as regiões cristalinas. Quando as estruturas polarônicas são formadas, essas atuam como buracos (portadores de carga) na estrutura do polímero conjugado. Para que ocorra a condutividade eletrônica, um elétron localizado no nitrogênio neutro vizinho ao pôlaron “salta” para essa entidade, tornando-a neutra e deixando um cátion-radical onde antes havia um nitrogênio neutro. Dessa forma, elétrons e buracos se movimentam em processos de “saltos” sucessivos, levando a uma condutividade elétrica ao longo da cadeia polimérica (Figura 3 (b)). ^[15]

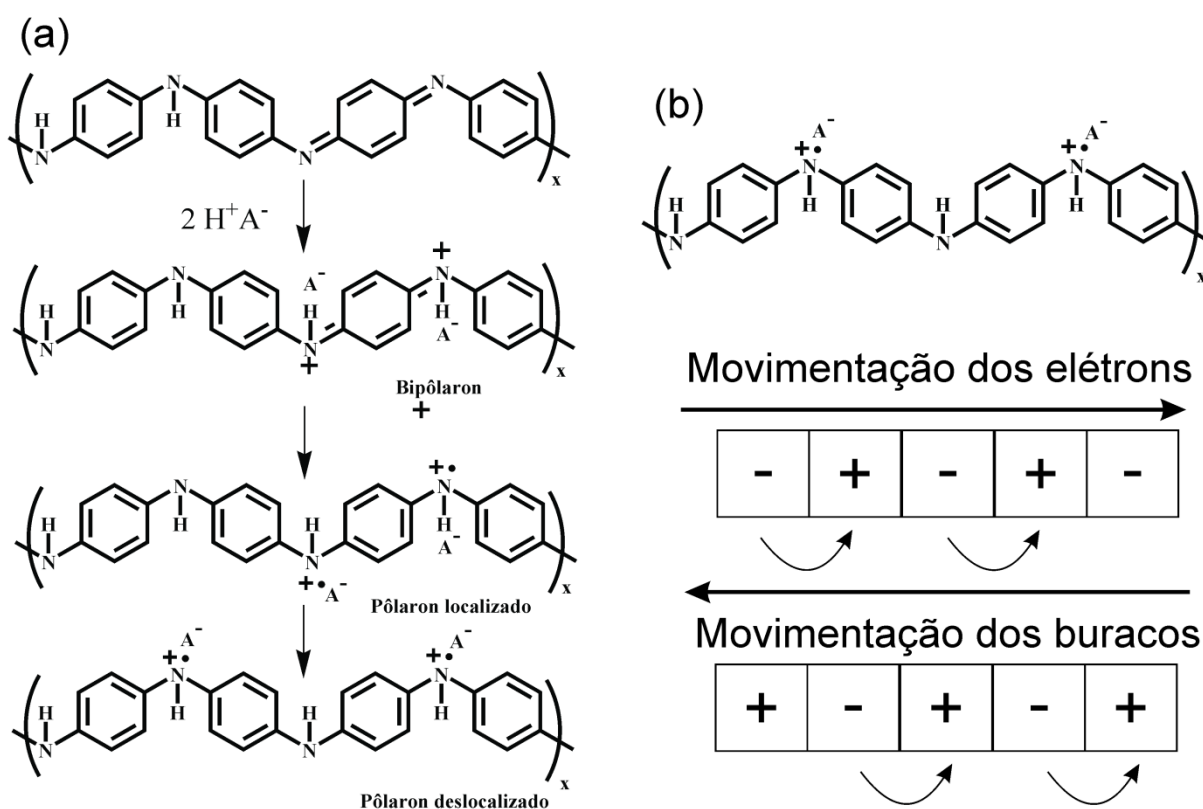


FIGURA 3 – Protonação das cadeias da polianilina com formação de pôlarons e bipolarons (a) e transporte de elétrons e buracos nas cadeias da polianilina (b). Os sinais positivos representam os cátions-radicaís atuando como buracos e os sinais negativos representam os pares de elétrons dos nitrogênios neutros.

FONTE: Modificado pelo autor de ^[15].

A notoriedade da polianilina frente a outros polímeros conjugados se deve a algumas características proeminentes que essa apresenta, como elevada estabilidade em condições ambiente, modulação da condutividade eletrônica pela simples variação

da concentração do ácido utilizado para protonação, procedimento de síntese simples, custo baixo dos precursores e também uma grande versatilidade que permite sua aplicação em diversas áreas de tecnologia, como em capacitores, sensores, substratos condutores, como bloqueadores de radiação eletromagnética, etc. [16-19] A polianilina pode ser sintetizada a partir de métodos químicos ou eletroquímicos, normalmente utilizando solventes aquosos. Embora a síntese da polianilina seja consideravelmente simples, uma mudança sutil nos diferentes parâmetros envolvidos no procedimento de síntese (como temperatura, tipo do ácido utilizado, oxidante, etc.) pode levar a alterações drásticas do polímero, desde alterações estruturais como também de caráter morfológico. [20] Dentre as várias metodologias adotadas para a síntese de polianilina, o método interfacial é normalmente usado para a obtenção do polímero com morfologia fibrilar. A interface entre dois líquidos imiscíveis serve como suporte para que ocorra a formação das fibras, e é uma maneira de manter separados o monômero (normalmente na fase orgânica) e o oxidante (presente na fase aquosa), controlando assim a polimerização. [21] Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais – GQM/UFRP) demonstrou que o método interfacial é uma maneira prática e eficiente para a produção de filmes finos tanto de polianilina como de outros nanomateriais, como será abordado de forma mais detalhada em itens posteriores.

Como observado na Figura 3 (a), o processo de protonação da polianilina é acompanhado pela neutralização da carga do polímero por um contra-íon de carga oposta. Esse processo resulta na separação de cargas e formação da dupla camada elétrica em toda a cadeia polimérica. O comportamento capacitivo da polianilina é resultante desse mecanismo de protonação do polímero, e é possível afirmar que a forma carregada é aquela em que as cadeias estão na forma sal esmeraldina e a forma descarregada ocorre na redução para a forma leucoesmeraldina.

Conforme explicado anteriormente, a alteração da condutividade da polianilina se deve ao processo de dopagem das cadeias do polímero, com alteração da forma base esmeraldina a sal esmeraldina. Esse processo é denominado de dopagem primária. Há um segundo mecanismo que promove um aumento ainda maior da condutividade da polianilina por promover uma alteração conformacional no polímero, tornando suas cadeias mais alinhadas, sendo esse processo denominado como dopagem secundária. Nesse mecanismo ocorre uma interação entre os contra-íons da polianilina (ácidos orgânicos) sob dopagem primária com moléculas inertes

volumosas denominadas dopantes secundários (solventes orgânicos como m-cresol), não havendo nenhuma protonação adicional das cadeias do polímero. Esse alinhamento das cadeias resulta em uma maior deslocalização dos pôlarons, e consequentemente aumenta a condutividade do polímero conjugado. [22-23] Algumas variações de propriedades da polianilina após o processo de dopagem secundária estão esquematizadas na Figura 4, como por exemplo, um aumento na cristalinidade do polímero, conforme pode ser evidenciado nos difratogramas; além de uma mudança das propriedades eletrônicas do polímero com diminuição de energia de transição eletrônica como observado a partir dos espectros na região do UV-visível.

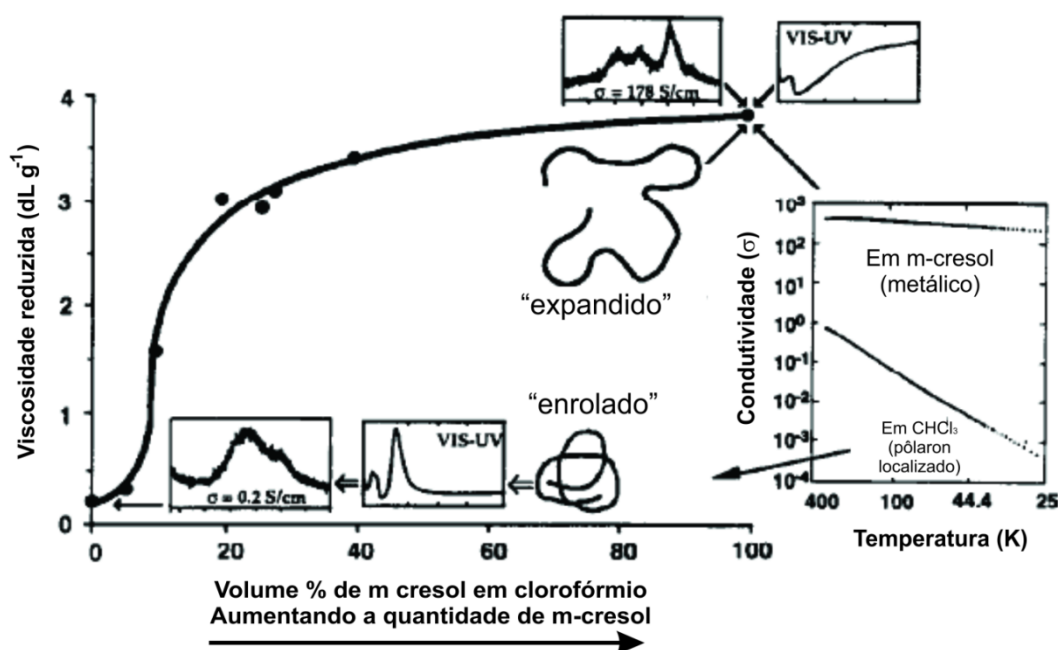


FIGURA 4 – Relação entre viscosidade, cristalinidade, estrutura eletrônica e condutividade da polianilina com a quantidade de dopante secundário (m-cresol).

FONTE: Modificado pelo autor de [22].

A dopagem secundária muda a conformação da polianilina de uma estrutura “enrolada” para uma estrutura “expandida”, e esse processo tem relação direta com a concentração do dopante secundário (Figura 4). Não ocorre apenas uma mudança na condutividade do polímero, mas também uma alteração na solubilidade do mesmo, alterando dessa forma a processabilidade da polianilina. [22]

1.3 NANOESTRUTURAS DE CARBONO

As nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 , como os nanotubos de carbono e o grafeno, têm sido objetos de pesquisa extremamente explorados nos últimos anos devido às excelentes propriedades que esses materiais apresentam, como elevada condutividade elétrica e térmica, elevada área superficial, capacidade de formação de compósitos com diferentes classes de materiais, entre outras características, permitindo assim que essas nanoestruturas sejam aplicáveis para diferentes finalidades, desde substratos transparentes condutores [5, 24], como parte integrante em dispositivos fotovoltaicos [18], ou em dispositivos armazenadores de energia elétrica. [25-26]

De uma maneira geral, as três nanoestruturas citadas anteriormente podem ser designadas como provenientes do mesmo bloco construtor (grafeno), todas elas contendo um retículo hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 , gerando assim estruturas com diferentes dimensionalidades, sendo o fullereno uma estrutura 0 D, os nanotubos de carbono 1 D, o grafeno 2 D e o grafite 3 D resultante do empilhamento de diversas folhas de grafeno (Figura 5).

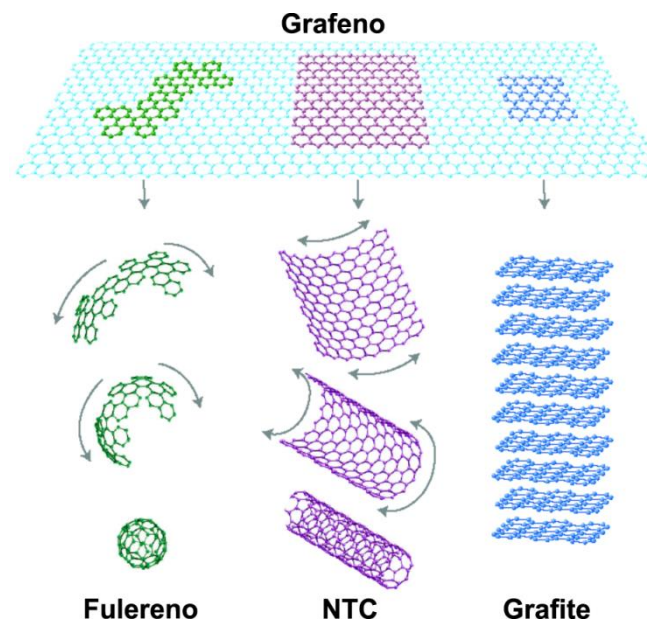


FIGURA 5 – Diferentes nanoestruturas de carbono com hibridizações sp^2 provenientes de um mesmo bloco construtor (grafeno).

FONTE: Modificado pelo autor de [27].

1.3.1 Grafeno

O grafeno é o nome dado a uma estrutura contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos em um retículo hexagonal lembrado um favo de mel, e conforme descrito anteriormente pode ser denominado como um bloco construtor para outras nanoestruturas de carbono. [28] Devido à conjugação π que se estende ao longo da folha de grafeno, essa nanoestrutura de carbono possui algumas características proeminentes, como elevada condutividade elétrica, área superficial e transmitância ótica, além de alta resistência mecânica. [4, 28]

A despeito de o grafeno ser bloco construtor para um mineral conhecido a mais de 500 anos (grafite), essa nanoestrutura ganhou notoriedade no meio científico após o trabalho publicado por Geim e Novoselov, no qual foram apresentadas algumas propriedades elétricas de filmes finos de grafeno obtidos a partir da esfoliação mecânica do grafite utilizando uma fita adesiva (*peeling* do grafite). [29] Em 2010, ambos foram laureados com o Prêmio Nobel de Física devido aos “experimentos inovadores envolvendo esse material bidimensional”.

A elevada condutividade eletrônica do grafeno se deve à interação entre os orbitais p_z localizados em cada átomo de carbono perpendiculares ao plano da folha (Figura 6 (a)). Esses orbitais interagem com os outros orbitais p_z dos três carbonos vizinhos para formar uma banda de orbitais π preenchidos e outra banda formada a partir de orbitais π^* vazios, denominadas de banda de valência (BV) e banda de condução (BC). [28, 30] A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução no grafeno é zero (Figura 6 (b)), uma vez que as bandas π e π^* se tocam no vértice da zona de Brillouin hexagonal (Figura 6 (c)), dando ao grafeno uma característica de semicondutor de bandgap zero. Assim, há uma facilidade para que elétrons sejam promovidos da BV para a BC. Ademais, devido à essa sobreposição de orbitais p_z estendida por toda folha do grafeno, a mobilidade dos portadores de carga é muito alta, com velocidade próxima à da luz. [31]

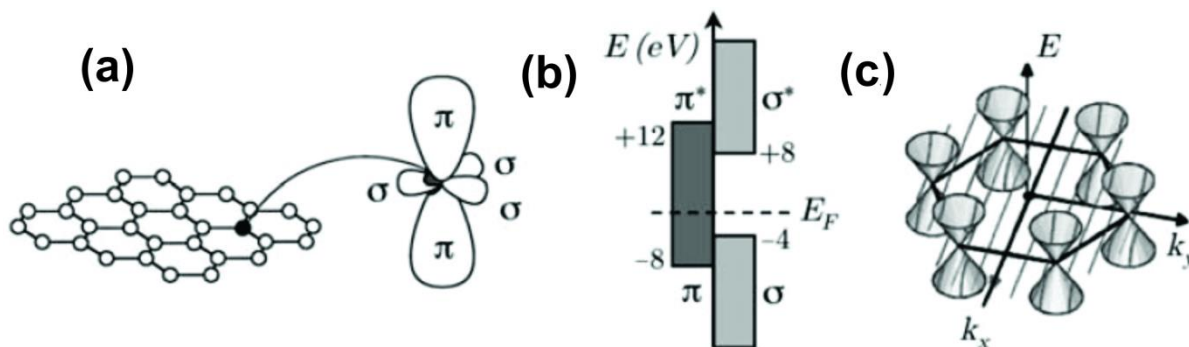


FIGURA 6 – Representação de uma folha de grafeno e dos orbitais σ e π envolvidos nas ligações dos átomos de carbono (a), da estrutura de bandas σ/σ^* e π/π^* (b) e da zona de Brillouin hexagonal com os cones de Dirac localizados em cada átomo de carbono.

FONTE: Modificado pelo autor de [31].

Embora essas propriedades eletrônicas possam ser alcançadas pelo grafeno, a presença de defeitos na estrutura da folha, como anéis pentagonais ou heptagonais, vacâncias, presença de grupos oxidados, carbonos com hibridização sp^3 , impurezas adsorvidas na superfície da folha, podem prejudicar a mobilidade de elétrons através das bandas π^* e comprometer a condutividade eletrônica no grafeno. [4]

Outros métodos para obtenção de grafeno podem ser adotados além da esfoliação mecânica apresentada anteriormente, como o método de deposição química de vapor (CVD) a partir da decomposição de hidrocarbonetos e utilizando substratos monocristalinos de alguns metais (Ni); esfoliação em fase líquida do grafite utilizando solventes aquosos e orgânicos; o método de Hummers no qual o grafite é oxidado a óxido de grafite para posteriormente ser esfoliado e reduzido a óxido de grafeno reduzido (rGO). [30, 32] Todos os métodos apresentados conseguem produzir grafeno, mas também apresentam suas desvantagens. O grafeno obtido pelo método de Hummers, por exemplo, resulta em folhas com um número muito grande de defeitos em sua estrutura, seja pela presença de grupos oxidados resultante de uma redução parcial ou pela presença de anéis pentagonais ou heptagonais, inviabilizando a aplicação desse material quando uma elevada condutividade eletrônica é necessária.

Estruturas de grafeno também podem ser quimicamente sintetizadas. Esse método utiliza hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como moléculas precursoras, que são primeiramente unidas formando moléculas de maior massa molar, para que em uma etapa seguinte as ligações sp^2 sejam formadas a partir de reações de ciclodehidrogenação (reações de Scholl – Figura 7 (a)). [33-34] A partir desse método é possível obter um controle preciso sobre a estrutura do grafeno obtido (por exemplo,

a obtenção de nanofitas de grafeno), e é possível modular as propriedades eletrônicas desses materiais.

Como todo método experimental, a síntese química a partir de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos também apresenta suas limitações, sendo a principal delas a limitação do tamanho das folhas de grafeno, sendo que a maior estrutura de grafeno obtida possui 222 unidades de carbono. ^[33] Estruturas com maior número de carbonos já foram preparadas, mas com morfologia de nanofitas de grafeno (Figura 7 (b)). ^[34] A limitação no tamanho de folha ocorre devido ao fato de que conforme a estrutura começa a crescer, ocorre precipitação e a reação é interrompida, impossibilitando a inserção de outros blocos construtores.

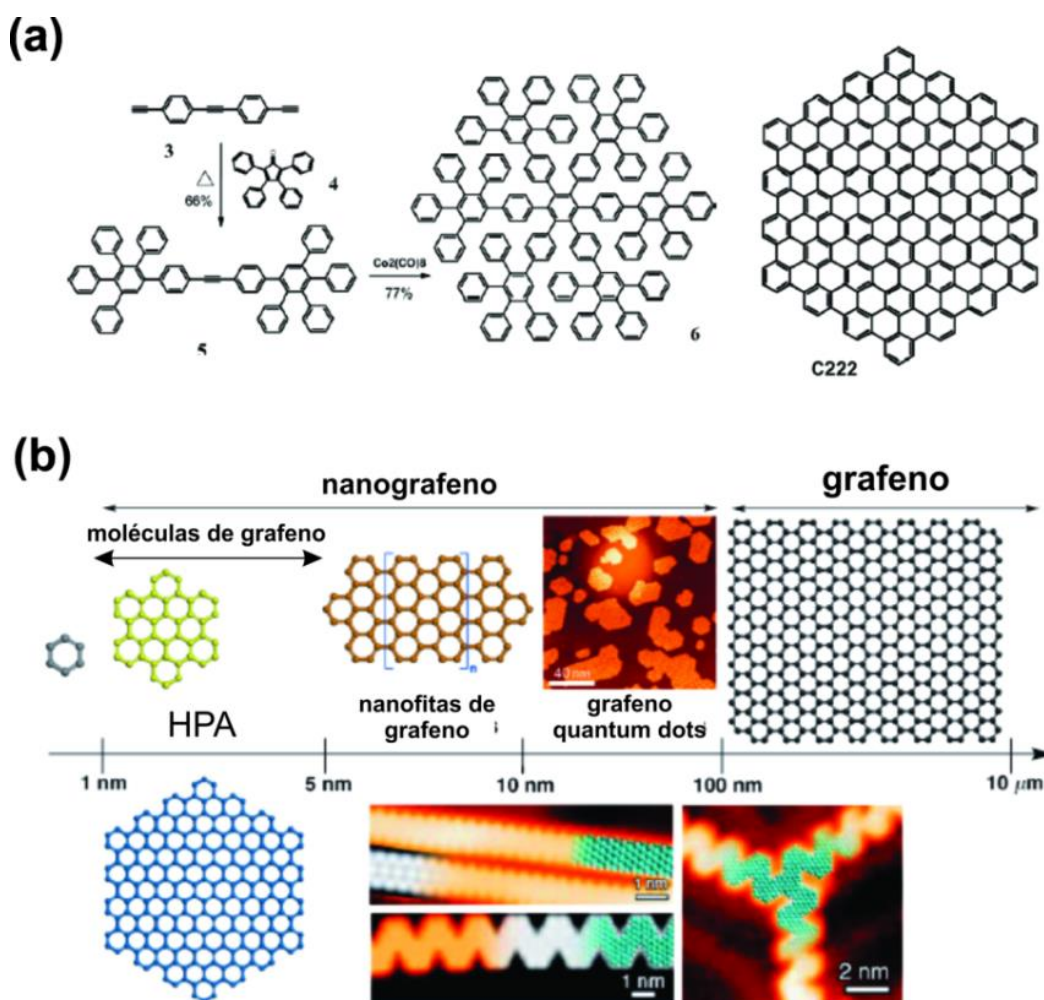


FIGURA 7 – Reações envolvidas na formação de grafeno obtidos por síntese química a partir de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (a) e escala com as diferentes estruturas de grafeno e seus precursores.

FONTE: Modificado pelo autor de ^[33] e ^[34].

Recentemente, nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais – GQM/UFPR) desenvolveu um novo método de obtenção de grafeno utilizando a síntese química, no qual uma molécula precursora muito simples (benzeno) foi utilizada para a construção de folhas de grafeno com dimensões acima de 800 nm².^[35] Em uma primeira etapa, cadeias de poliparafenileno foram formadas a partir do benzeno (com o auxílio de banho de ultrassom), utilizando FeCl₃ como oxidante. Posteriormente, a formação das estruturas de grafeno foi resultante de reações sucessivas de adição de anéis de benzeno às cadeias de poliparafenileno, seguido de reações de dehidrogenação, após a mistura entre benzeno, poliparafenileno e FeCl₃ ser adicionada a um recipiente contendo água. A interface dos dois líquidos imiscíveis foi utilizada como suporte para crescimento das folhas de grafeno, pois as estruturas de grafeno formadas são estabilizadas na forma de filme na interface.

O grafeno apresenta comportamento capacitivo resultante da formação de dupla camada elétrica. Esse material apresenta grande potencial para aplicação como capacitor eletroquímico devido a elevada área superficial e condutividade elétrica, além de longa estabilidade frente a sucessivos processos de carga e descarga. Comparado aos polímeros conjugados, por exemplo, esses materiais apresentam baixos valores de capacitância específica, sendo necessário adotar diferentes estratégias para que elevadas quantidades de carga sejam armazenadas nessas estruturas.^[26, 36-37]

1.3.2 Nanotubos de carbono

A descoberta dos nanotubos de carbono é atribuída ao trabalho publicado por Iijima em 1991, em que foi observada a síntese de estruturas tubulares concêntricas com diâmetro variando entre 4 a 30 nm e comprimento em torno de 1 µm (Figura 8 (a)) como um subproduto da síntese de fulereno pelo método de evaporação por arco elétrico^[38], embora trabalhos anteriores já descreviam a preparação de camadas de carbono enroladas cilindricamente na forma de tubos ocos (Figura 8 (b)) obtidos a partir da pirólise a 1100 °C de uma mistura entre benzeno e hidrogênio.^[39]

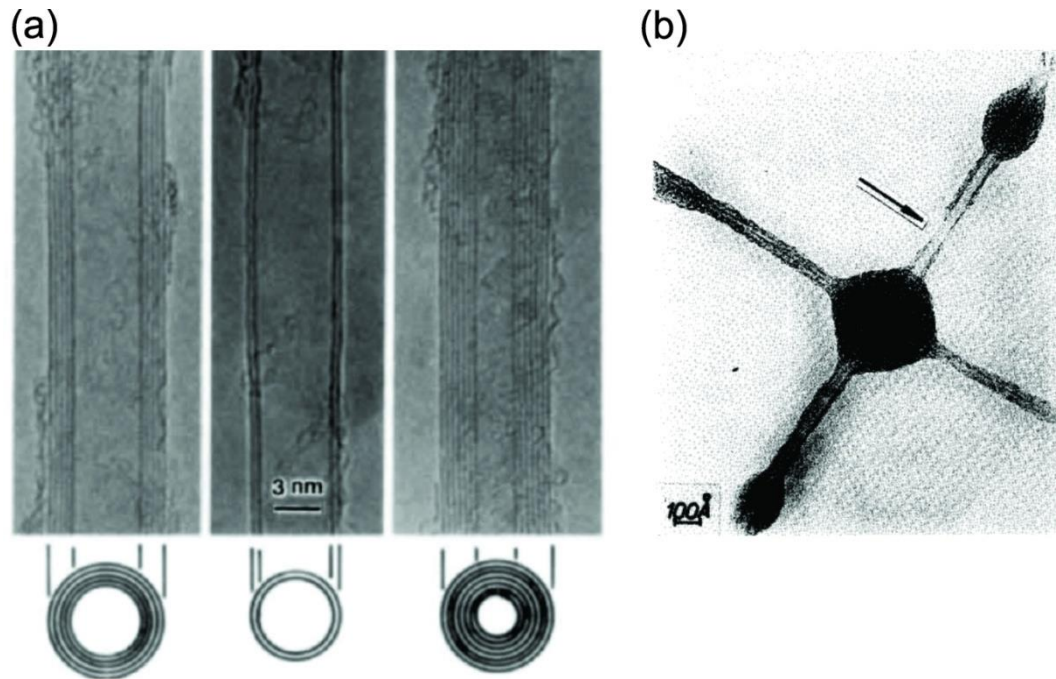


FIGURA 8 – Estruturas dos nanotubos de carbono obtidos por Iijima (a) e das estruturas obtidas por Oberlin (b).

FONTE: Modificado pelo autor de [38] e [39].

Os nanotubos de carbono são formados a partir do enrolamento de folhas de grafeno, podendo esses ser divididos em nanotubos de carbono de paredes simples (*singlewall carbon nanotubes-SWNT*) quando apenas uma folha de grafeno é enrolada para gerar um tubo, ou de paredes múltiplas (*multiwall carbon nanotubes-MWNT*) quando diversas folhas são enroladas concêntricas umas às outras.

A primeira descrição envolvendo a síntese de *SWNT* foi reportada em 1993, em dois trabalhos paralelos. [40-41] Atualmente, diversos métodos são aplicados para a obtenção de nanotubos de carbono, como por arco elétrico, sendo que *SWNT* são obtidos quando catalisadores metálicos são adicionados; por ablação a laser, por decomposição de CO sob alta pressão (HiPCO) e por deposição química de vapor (CVD), o qual ocorre a partir da pirólise de hidrocarbonetos na presença de catalisadores metálicos, sendo esse o método que tem se tornado o mais importante comercialmente para a produção de *SWNT*. [31, 42] Dependendo das condições experimentais é possível alcançar uma grande proporção de *SWNT*, entretanto é muito difícil obter nanotubos com mesma quiralidade.

O conceito de quiralidade é uma característica marcante dos *SWNT*, o qual envolve a maneira como a folha de grafeno é enrolada. Os *SWNT* podem adotar dois arranjos diferentes, sendo esses aquirais ou quirais. Quando as ligações C=C do topo

e do final do nanotubo estão perpendiculares ao eixo longitudinal do nanotubo, esse é denominado como *armchair* (Figura 9 (a)); quando essas ligações estão paralelas ao eixo longitudinal do nanotubo, esse é denominado como *zig-zag* (Figura 9 (a)). Ambos os tipos de *SWNT* possuem arranjos aquirais. Todas as outras conformações dos nanotubos de carbono são referentes a estruturas quirais (Figura 9 (a)). [42]

Matematicamente, a quiralidade dos nanotubos de carbono é definida a partir do vetor quiral (C_n), o qual define em que direção a folha de grafeno é enrolada para formar o tubo, e dos índices (m,n) os quais definem em que ponto do retículo ocorre a sobreposição da folha a partir de uma origem definida como (0,0) (Figura 9 (b) e (c)).

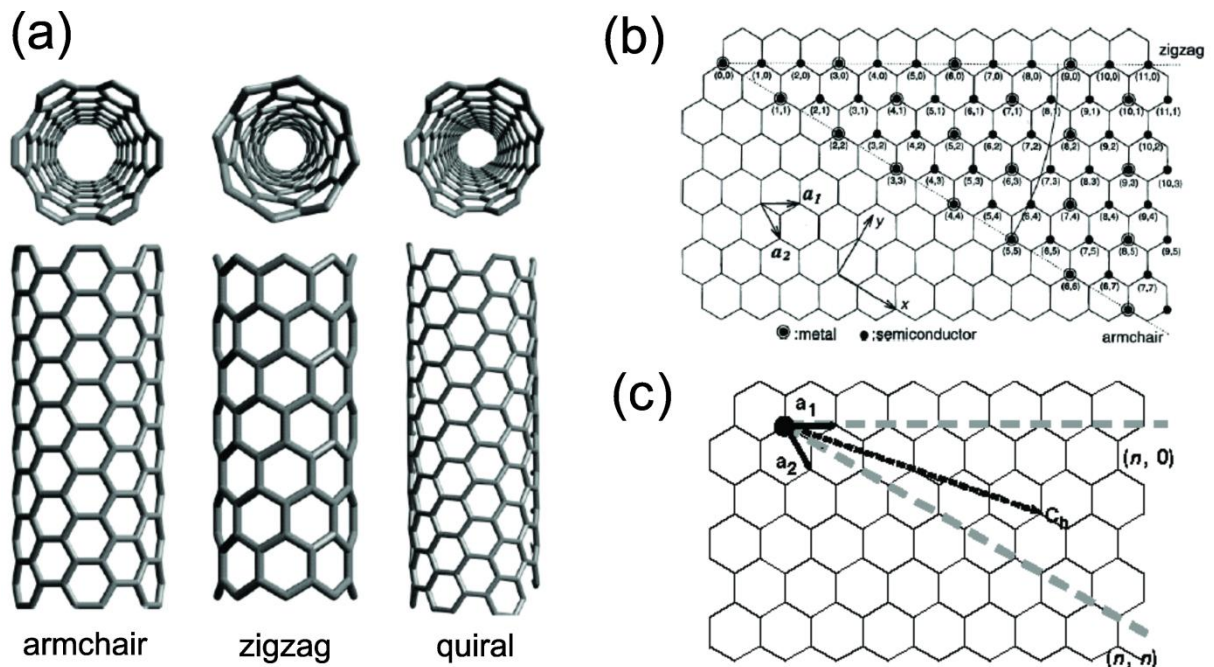


FIGURA 9 – Estruturas dos *SWNT* com diferentes quiralidades (a), representação de uma folha de grafeno com os índices (m,n) (b) e com o vetor quiral (c).
FONTE: Modificado pelo autor de [42] e [43].

A partir de estudos teóricos foi definido que todos os nanotubos *armchair* possuem características metálicas com valores de $m=n$ e ângulo quiral $\theta=30^\circ$. Também são metálicos os nanotubos *zig-zag* com valor de m múltiplos de 3 com $\theta=0^\circ$, e os demais tubos que satisfazem a seguinte equação :

$$\frac{(2m+n)}{3} = \text{número inteiro} \quad (1)$$

Todos os outros nanotubos de carbono com diferentes valores de (m,n) são semicondutores. [42-43]

A curvatura dos nanotubos de carbono tem forte influência em sua estrutura de bandas (Figura 10 (a) e (b)), resultando no aparecimento de transições discretas (singularidades de van Hove) devido às diferentes interações das ligações π nos *SWNT*. Assim, nanotubos com características metálicas possuem um bandgap igual à zero, que se deve aos efeitos de curvatura, tensão ou deformação do tubo, enquanto que nanotubos com características semicondutoras apresentam bandgap considerável, podendo chegar até a 1 eV. [31, 42]

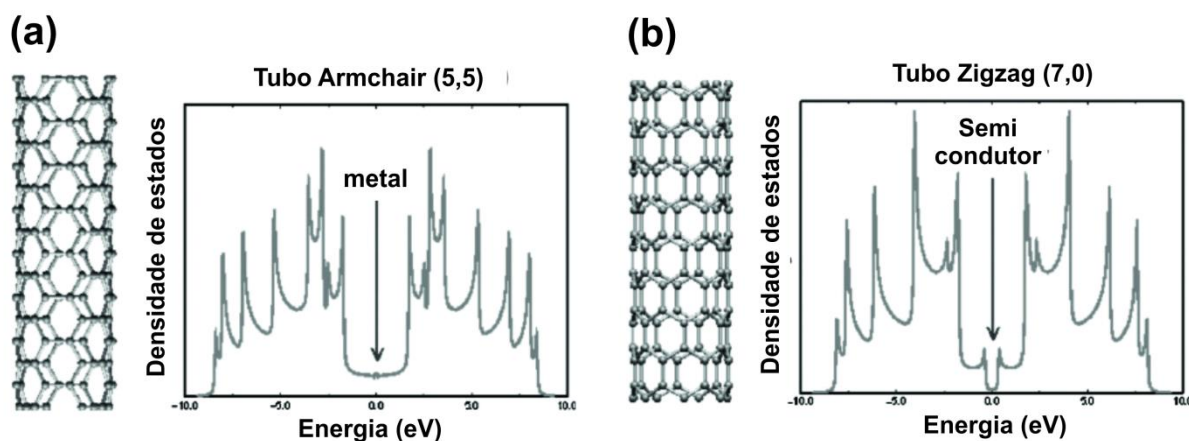


FIGURA 10 – Densidades de estados exibindo a banda de valência com valores negativos, a banda de condução com valores positivos e o nível de Fermi a 0 eV para nanotubos *armchair* (a) e *zigzag* (b).

FONTE: Modificado pelo autor de [42].

Os *SWNT* possuem outra característica proeminente, que é de se agregarem na forma de feixes, como resultado de uma forte interação de van der Waals intertubular, tornando esses materiais insolúveis em água ou em solventes orgânicos. [44] Assim, se faz necessário a aplicação de algum procedimento a fim de quebrar esses feixes de nanotubos para que esse material tenha uma melhor processabilidade, e que as propriedades dos *SWNT* sejam aproveitadas ao máximo. O uso de surfactantes, utilização de diferentes tipos de ultrasonicação, utilização de solventes orgânicos com diferentes parâmetros de solubilidade, a funcionalização dos nanotubos, são algumas das técnicas utilizadas para melhorar a processabilidade dos *SWNT* na forma de dispersão de nanotubos individualizados. [44-47] Embora grande parte dessas técnicas tenha êxito em separar os feixes de nanotubos, muitas vezes essas estruturas de carbono são danificadas e tem algumas propriedades

comprometidas, como por exemplo, a condutividade elétrica, para uma futura aplicação.

Uma técnica elegante para a separação de feixes de nanotubos de carbono ocorre através da formação de nanotubos de carbono, que são nanotubos de carbono carregados negativamente que se comportam como soluções verdadeiras em solventes apróticos sob atmosfera inerte. [48-50] Através dessa técnica é possível obter nanotubos de carbono individualizados, sem que suas propriedades eletrônicas sejam comprometidas.

1.4 NANOCOMPÓSITOS E OBTENÇÃO DE FILMES FINOS

Polianilina, nanotubos de carbono e grafeno são três nanomateriais com elevado potencial para aplicação como capacitores eletroquímicos e são extremamente estudados para tal finalidade. Contudo, esses materiais apresentam algumas limitações quando aplicados na forma pura, apresentando baixa estabilidade frente aos ciclos de carga e descarga (polianilina) e baixos valores de capacitância específica (nanoestruturas de carbono).

Visando sobrepujar essas limitações, o conceito de nanocompósitos surge como uma solução. Isso porque a síntese de nanocompositos acompanha a ideia de melhorar as propriedades e o desempenho desses materiais a partir de um efeito sinérgico dos diferentes componentes. Observando especificamente a aplicação desses compósitos como capacitores eletroquímicos, a polianilina pode contribuir com sua capacidade de armazenamento de carga resultante das reações Faradaicas com velocidade elevada entre as formas dopadas e desdopadas, enquanto que as nanoestruturas de carbono podem fornecer um caminho para rápida condução dos elétrons, além de aumentar a estabilidade do polímero condutor resultante da forte interação entre polímero e as estruturas de carbono. [1, 51]

Diversas técnicas têm sido aplicadas com a finalidade de produzir compósitos envolvendo esses três nanomateriais e que apresentem capacidade elevada para armazenamento de carga, produzindo compósitos com diferentes morfologias e propriedades capacitivas. Alguns exemplos podem ser observados na Figura 11: I – eletrodeposição de polianilina sobre filme de grafeno obtido por filtração; II –

polimerização química da polianilina sobre filme de NTC obtido por filtração; III – deposição eletrostática de folhas de óxido de grafeno carregados negativamente sobre nanofibras de polianilina positiva; IV – deposição de camadas sucessivas de óxido de grafeno reduzido e polianilina; V – eletrodeposição de polianilina sobre um filme fino, transparente e com elevada resistência mecânica feito de SWNT.

Dentre as diferentes técnicas aplicadas para polimerização da anilina na presença das nanoestruturas de carbono, a polimerização química *in situ* da anilina na presença das nanoestruturas de carbono é a mais vantajosa, resultando em um nanocompósito com maior interação entre polímero e nanoestrutura de carbono, já que o último atua como suporte para o crescimento da polianilina.

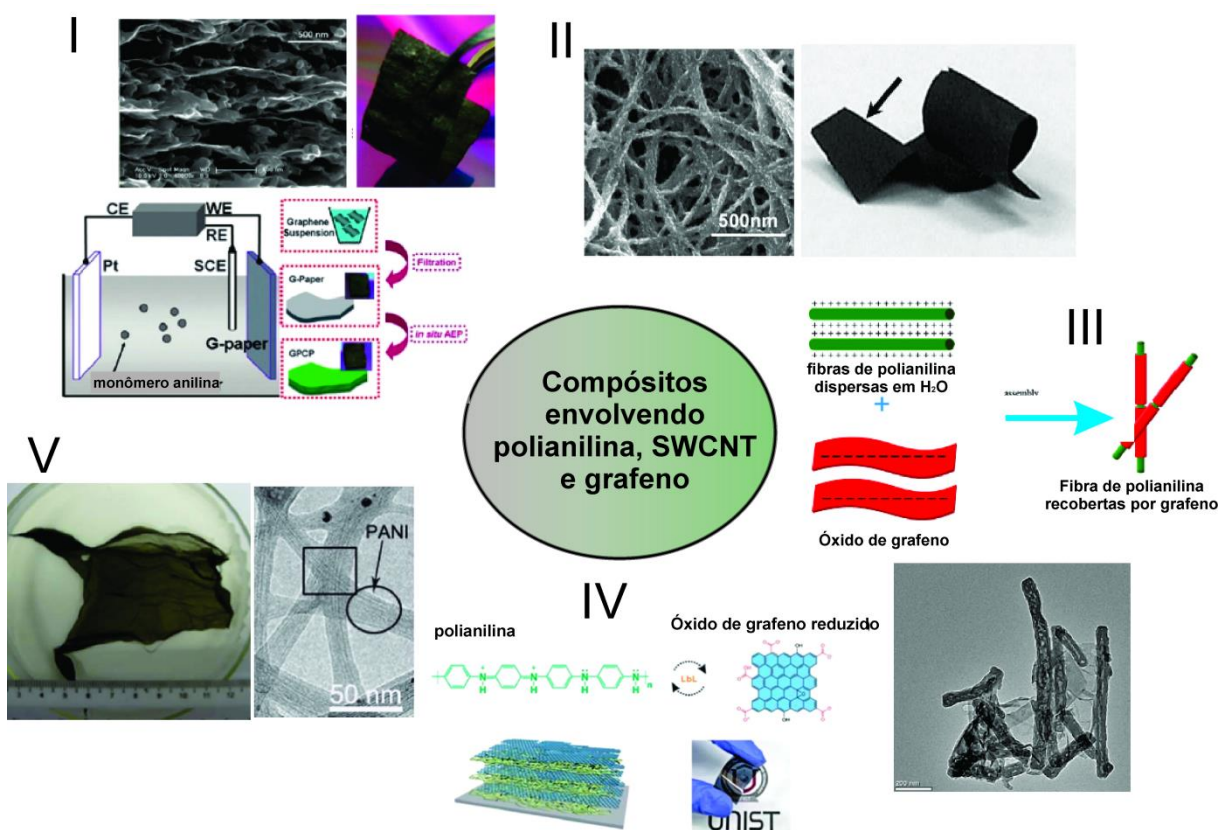


FIGURA 11 – Representação de algumas das técnicas utilizadas e morfologias resultantes de compósitos envolvendo polianilina, SWNT e grafeno.

FONTE: Modificado pelo autor de [1, 52-54].

Juntamente com a capacidade de produzir compósitos com propriedades capacitivas pronunciadas, está associada também a possibilidade de produzir esses materiais na forma de filmes finos, capazes de ser depositados sobre substratos flexíveis. Essa capacidade de produzir filmes finos torna-se ainda mais relevante uma

vez que o conceito de miniaturização de dispositivos eletrônicos, como em dispositivos portáteis e televisores de tela plana, exige que os componentes que integram esses dispositivos apresentem essas características.

Diversas abordagens têm sido desenvolvidas pré ou pós síntese com o propósito de preparar filmes finos desses nanomateriais, como, por exemplo, a partir de um processo de filtração para a preparação de filmes finos. [54-56] Muitos desses nanocompósitos têm sido aplicados na construção de dispositivos armazenadores de energia elétrica que são flexíveis, leves e de custo relativamente baixo. Normalmente, um capacitor sólido e flexível tem em sua composição o material capacitivo depositado sobre um substrato flexível, sendo esses dois eletrodos separados por um eletrólito sólido (Figura 12).

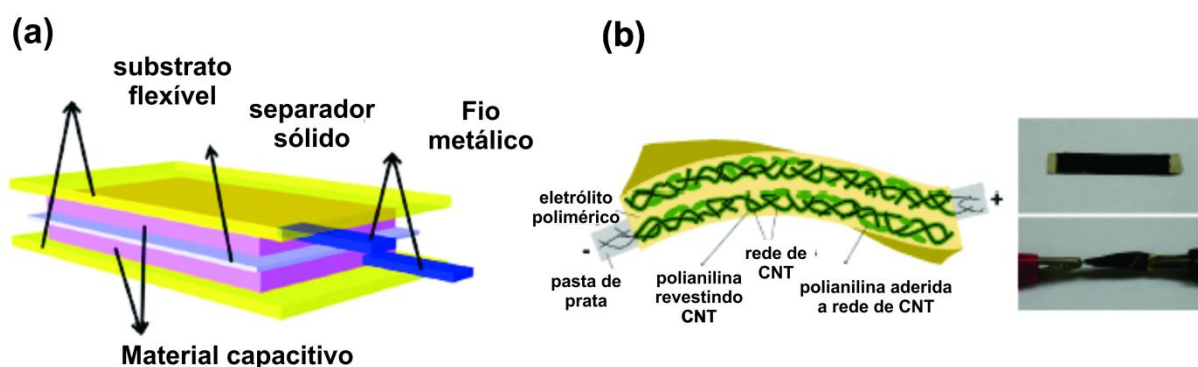


FIGURA 12 – Representação de um capacitor sólido flexível (a) e exemplo de um dispositivo construído a partir de um compósito entre nanotubos de carbono e polianilina (b).

FONTE: Modificado pelo autor de [56-57].

Os dispositivos preparados a partir desses nanocompósitos na forma de filmes finos, embora apresentem comportamento capacitivo considerável, não cumprem o requisito de transparência que normalmente é esperado no preparo de materiais com essas características.

Conforme abordado anteriormente, a síntese interfacial de polianilina é um método que controla a polimerização da polianilina a partir da separação dos reagentes em fases distintas, produzindo o polímero na forma de pó.

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais – GQM/UFPR) vem desenvolvendo de maneira incessante a produção de filmes finos e transparentes depositados na interface de dois líquidos imiscíveis (Figura 13). Estudos têm mostrado que moléculas de água localizada na interface formada com um

solvente orgânico tendem a mudar sua orientação a fim de melhorar sua interação com as moléculas do solvente orgânico. [58] Esses resultados vão à contramão da premissa de que as moléculas de água e de solventes orgânicos na interface tendem a se afastar ao máximo uma das outras. [58] Os filmes interfaciais formados seguem o modelo de emulsões de Pickering, no qual materiais sólidos tendem a migrar para a interface de dois líquidos imiscíveis com a finalidade de minimizar a tensão interfacial entre os dois líquidos e também evitar a coalescência da emulsão formada. [59]

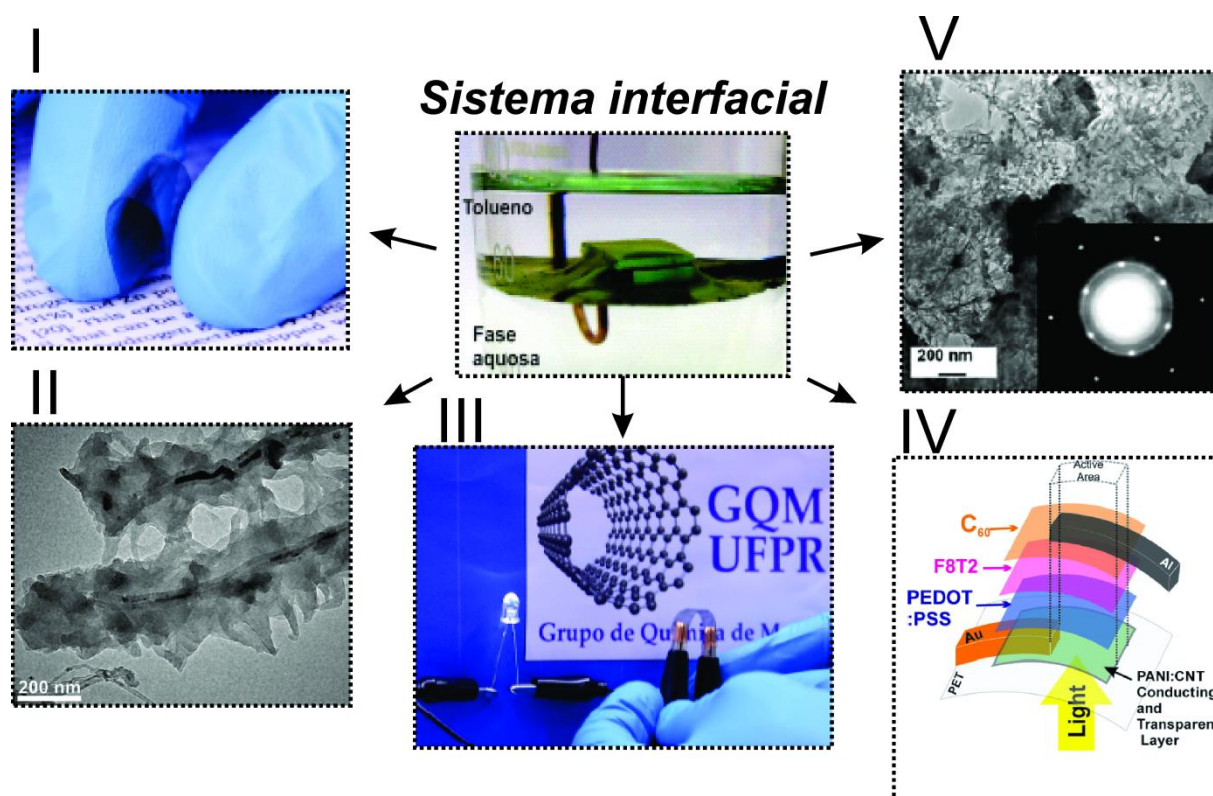


FIGURA 13 – Alguns dos sistemas desenvolvidos a partir do método interfacial de obtenção de filmes finos no Grupo de Química de Materiais (GQM).

FONTE: Modificado pelo autor de [14, 60-63].

Filmes finos e transparentes têm sido preparados a partir de diversas nanoestruturas de carbono, como nanotubos e grafeno, como também compósitos a partir dessas nanoestruturas e polímeros condutores (polianilina e politiofeno) preparados in situ. [14, 61] Filmes de nanotubos de carbono (Figura 13-I) sobre substratos flexíveis tem apresentado alteração muito pequena nos valores de resistência de folha mesmo após uma série de deformações. [63] Foi observado em compósitos entre nanotubos de carbono (Figura 13-II) ou grafeno (Figura 13-V) com polianilina que é possível controlar a quantidade de polímero sobre a superfície

dessas nanoestruturas de carbono. ^[14, 61] Filmes interfaciais de nanotubos de carbono apresentam elevado potencial para aplicação em substratos condutores (Figura 13-III) e compósitos com polianilina apresentaram excelente desempenho para aplicação em dispositivos fotovoltaicos (Figura 13-IV). ^[62] Os filmes preparados são transparentes, homogêneos e capazes de ser depositados sobre diversos tipos de substratos, além de apresentar elevado potencial em diversos campos de aplicação.

[62, 64-65]

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral sintetizar filmes finos e transparentes de nanocompósitos entre duas estruturas de carbono diferentes (*SWNT* e grafeno) com polianilina, utilizando o método interfacial desenvolvido pelo Grupo de Química de Materiais (GQM/UFPR) e a aplicação desses materiais como supercapacitores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos dessa tese são:

- sintetizar os nanocompósitos entre *SWNT* e polianilina pelo método interfacial a partir da dispersão dos nanotubos e também a partir de soluções de nanotubos carregados negativamente;
- sintetizar os nanocompósitos entre grafeno e polianilina a partir da síntese química total do grafeno (a partir do benzeno) e do polímero conjugado (a partir da anilina) simultaneamente;
- caracterizar esses filmes compósitos utilizando técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e microscópicas;
- avaliar as propriedades capacitivas desses materiais a fim de aplicá-los como supercapacitores.

3 EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE *SWNT*/PANI

Os nanocompósitos obtidos entre *SWNT* e polianilina foram sintetizados utilizando o método interfacial para preparo de filmes finos seguindo o protocolo descrito na seqüência. A Tabela 1 apresenta os volumes de anilina e as quantidades de persulfato de amônio utilizados em cada reação. Primeiramente foi preparada a dispersão dos *SWNT* (HiPCO/Unydim), onde 0,1 mg de nanotubos de carbono foram adicionados a 32 mL de clorofórmio em um béquer de 100 mL. A dispersão dos *SWNT* foi preparada utilizando ultrassom de ponta (Cole-Palmer) por 10 minutos a uma amplitude de 40%, mantendo um intervalo de 2 minutos sob ultrassom e 2 minutos sob repouso, em banho de gelo. Após o término do processo, foi obtida uma dispersão de *SWNT* sem a presença de qualquer tipo de material floculado. A essa dispersão foi adicionada a anilina (Across), a qual foi previamente bidestilada sob pressão reduzida. Essa mistura entre a dispersão de *SWNT* e anilina foi transferida para um balão de fundo redondo de 100 mL, o qual continha 30 mL de solução aquosa de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e o persulfato de amônio (PSA) previamente dissolvido na solução de ácido. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 22 horas. Após esse período, a agitação magnética foi interrompida e foi observado um filme estabilizado na interface entre os dois líquidos imiscíveis. Então o clorofórmio foi substituído por tolueno com a finalidade de manter a fase orgânica na parte superior do balão. O sistema foi agitado manualmente por cinco segundos e a seguir o tolueno foi renovado por tolueno limpo para remoção de possíveis subprodutos. Esse processo foi repetido cinco vezes. A fase aquosa foi repetidamente substituída por uma solução de H_2SO_4 com concentração 10^{-3} mol L^{-1} , até atingir pH igual a 3. Para remoção dos filmes sobre os substratos, o material estabilizado na interface foi transferido com o auxílio de uma pipeta para um béquer parcialmente preenchido com solução aquosa de H_2SO_4 com concentração 10^{-3} mol L^{-1} contendo os substratos de interesse no fundo do béquer. Os substratos foram removidos com o auxílio de uma haste. Uma representação esquemática deste processo é apresentada na Figura 14.

TABELA 1 – VOLUMES DE ANILINA E QUANTIDADE EM MASSA DE PSA UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS E POLIANILINA PURA ($M_{SWNT} = 0,1$ mg).

Amostra	Volume anilina	Massa PSA
SWNT	---	---
SWNT/PAni 1:16	1,6 μL	1,02 mg
SWNT/PAni 1:96	9,6 μL	6,12 mg
SWNT/PAni 1:144	14,4 μL	9,18 mg
PAni	9,6 μL	6,12 mg

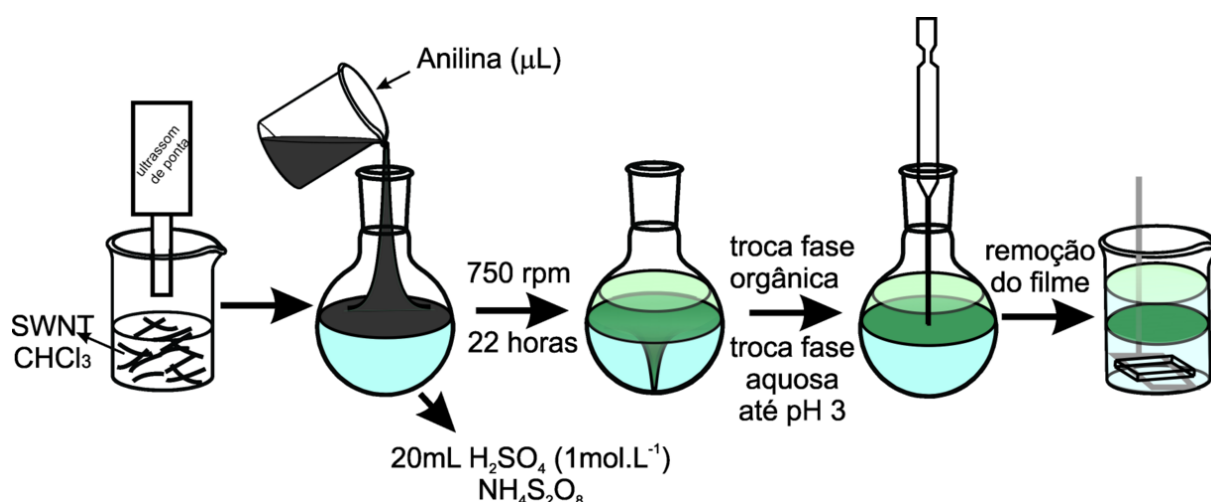


FIGURA 14 - Representação esquemática do procedimento experimental para síntese dos nanocompósitos.

Outros dois filmes compósitos foram sintetizados substituindo o SWNT, por outros dois tipos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sendo esses o MWNT comercial (Nanocyl, com 10 nm de diâmetro) e MWNT sintetizado pelo grupo de pesquisa (diâmetro de aproximadamente 70 nm e resíduo de Fe de aproximadamente 38%).^[66] Esses materiais foram sintetizados com a mesma massa de carbono e volume de anilina que o nanocompósito 1:96, seguindo o mesmo protocolo descrito anteriormente. Todas os nanocompósitos (SWNT, MWNT_{comercial}, MWNT_{GQM} e PAni) foram comparados frente à medidas de voltametria cíclica e de carga e descarga.

Foi realizado um estudo avaliando o comportamento capacitivo de um filme de polianilina pura e do nanocompósito SWNT/PAni 1:96 com 1, 2 e 3 camadas de filmes depositados sobre FTO. O procedimento para deposição, em uma primeira etapa, foi o mesmo realizado conforme descrito anteriormente. Após a deposição do filme sobre

substrato condutor, este foi seco a 80°C por 30 minutos. Posteriormente, sobre este mesmo substrato foi depositado outra camada de filme. Outro processo de secagem do filme foi realizado e uma terceira camada foi depositada novamente.

3.2 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE SOLUÇÃO DE SAL DE SWNT INDIVIDUALIZADOS E POLIANILINA

Os compósitos foram sintetizados a partir das soluções de sal de *SWNT* individualizados, que foram preparadas a partir de duas metodologias diferentes. Primeiramente serão descritos os métodos desenvolvidos para o preparo dos sais de *SWNT* e, em um item subsequente, o procedimento aplicado para a formação dos nanocompósitos.

3.2.1 Síntese do sal de *SWNT* pelo método do naftaleneto

Todo o procedimento de síntese foi realizado em uma *glovebox* sob atmosfera inerte e umidade reduzida. A um balão de fundo redondo foram adicionados 100 mL de THF, 52 mg de naftaleno e 23,2 mg de potássio metálico. Esse sistema foi mantido sob refluxo por 24 horas. Após o período sob refluxo foi possível perceber a presença de uma solução de cor verde escuro, referente à presença de naftaleneto de potássio. A solução foi filtrada para a remoção de potássio sólido remanescente. A seguir, foi adicionado a essa solução 42,5 mg de *SWNT* (CoMoCat) e a mistura foi mantida sob agitação magnética até que a cor da solução passasse de verde escuro a cinza. Novamente a solução foi filtrada, lavada diversas vezes com THF e o sal de nanotubeto de potássio foi obtido. Essa amostra será denominada como *SWNT*_{naftaleneto}.

3.2.2 Síntese do sal de *SWNT* pelo método de intercalação de potássio

Primeiramente, dentro da *glovebox*, 105 mg de *SWNT* foram adicionados a um tubo de vidro no qual, posteriormente, foram adicionados 53 mg de potássio sólido. Esse tubo foi fechado com uma válvula especial. Em seguida, esse sistema foi

removido da *glovebox* e adaptado a uma bomba de alto vácuo. A bomba foi ligada e a válvula levemente aberta até que a pressão interna do tubo alcançasse 10^{-6} mbar. Em seguida, a válvula foi fechada e o tubo foi cortado e selado com o auxílio de um maçarico. O tubo foi então transferido para um forno tubular e mantido a 250 °C por dois dias. Após esse período, o tubo foi removido do forno, resfriado à temperatura ambiente e então transferido para a *glovebox*, onde foi aberto e mantido para síntese dos compósitos. Essa amostra será denominada como $SWNT_{\text{intercalação}}$.

3.2.3 Síntese dos nanocompósitos entre os sais de $SWNT$ e polianilina

As soluções de $SWNT$ foram preparadas na *glovebox* adicionando em torno de 3,3 mg de $SWNT_{\text{intercalação}}$ e 7,0 mg de $SWNT_{\text{naftaleneto}}$ separadamente em diferentes frascos, seguido da adição de 15 mL de THF a cada um desses. As misturas foram mantidas sob agitação magnética (990 rpm) por 48 horas para a dissolução de $SWNT_{\text{intercalação}}$ e 24 horas para a dissolução de $SWNT_{\text{naftaleneto}}$. Após esse período, a agitação foi interrompida e foi observada uma solução de cor escura. As soluções foram mantidas sob repouso por 1 hora e então o sobrenadante foi centrifugado a 1000 rpm por 10 minutos. Parte dos $SWNT$ decantou, enquanto uma solução levemente cinza foi observada. Novamente o sobrenadante de cada uma das soluções foi recolhido e essas soluções contendo os sais de $SWNT$ em THF foram estocadas para o preparo dos compósitos. A quantidade de $SWNT$ foi de 0,14 mg L⁻¹ para a solução de $SWNT_{\text{intercalação}}$ e de 0,08 mg L⁻¹ para a solução de $SWNT_{\text{naftaleneto}}$. A massa de $SWNT$ nas soluções foi aferida transferindo 5 mL da solução para um frasco tarado, evaporando o THF e calculando a massa de $SWNT$ por diferença. A massa de potássio presente foi considerada no cálculo.

Em um balão de fundo chato, adicionou-se um volume de solução de $SWNT$ em THF equivalente a 0,1 mg de $SWNT$, juntamente com 9 mL de acetonitrila (CH₃CN). Em seguida, 10 mL de hexano contendo um pequeno volume de anilina solubilizada foram adicionados ao balão. Então, mais 10 mL de CH₃CN contendo ácido benzenosulfônico (ABS) foram adicionados à mistura de solventes. Finalmente, o PSA foi adicionado ao balão e o sistema foi mantido sob agitação magnética (990 rpm) por 22 horas. Após esse período, a agitação magnética foi interrompida e um sólido verde foi observado aderido à parede do balão. O balão foi removido da *glovebox* e o sistema de solventes foi modificado, substituindo hexano por tolueno e

CH_3CN por solução aquosa de H_2SO_4 1 mol.L^{-1} . O sistema foi novamente mantido sob agitação magnética (990 rpm) por 22 horas. Finalmente, um filme verde foi observado na interface dos líquidos após a interrupção da agitação magnética. A fase orgânica foi renovada por tolueno por três vezes, enquanto que a fase aquosa por solução aquosa de H_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ até estabilizar em pH igual a 3. Os filmes foram removidos da mesma maneira como descrito no item 3.1. A Tabela 2 apresenta os dados experimentais para a síntese dos compósitos. Na tabela não é feita nenhuma distinção entre os nanotubos, já que as massas de reagentes utilizadas foram as mesmas. A Figura 15 apresenta de forma resumida as etapas envolvidas para a síntese dos nanocompósitos. Esses serão denominados como $\text{SWNT}_{\text{naftaleneto}}/\text{PAni}$ ou $\text{SWNT}_{\text{intercalação}}/\text{PAni}$.

TABELA 2 – DADOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DOS SAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA ($M_{\text{SWNT}} = 0,1 \text{ mg}$).

Amostra	Volume anilina	Massa PSA	Massa BSA
SWNT/PAni 1:20	2 μL	1,2 mg	7,1 mg
SWNT/PAni 1:50	5 μL	3,1 mg	17,7 mg
SWNT/PAni 1:100	10 μL	6,4 mg	35,4 mg
SWNT/PAni 1:200	20 μL	12,8 mg	70,9 mg
PAni	5 μL	3,1 mg	17,7 mg

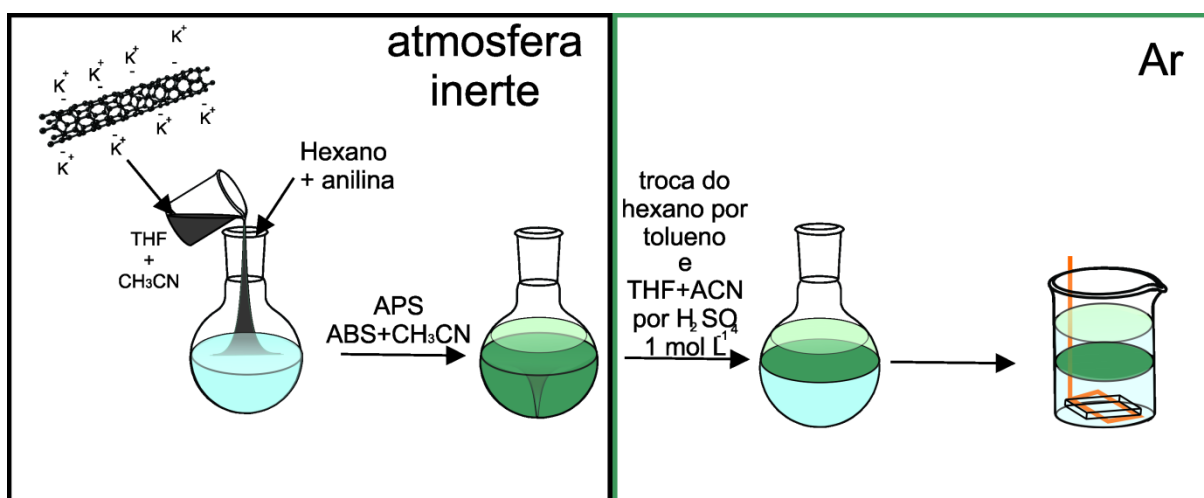


FIGURA 15 – Representação esquemática resumida do procedimento experimental adotado para a síntese dos nanocompósitos entre os sais de SWNT e polianilina.

3.3 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS ENTRE GRAFENO E POLIANILINA

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e 10 mL de benzeno no qual foram adicionados previamente volumes de 2, 10, 20 ou 100 μL de anilina. Esse sistema foi mantido sob agitação magnética (1000 rpm), e a seguir foram adicionados 2 g de FeCl_3 anidro em pequenas porções de aproximadamente 100 mg a cada dois minutos. Após três horas da primeira adição de FeCl_3 anidro, a agitação magnética foi interrompida e um filme foi observado na interface dos dois líquidos, com a fase aquosa com cor marrom clara. A fase aquosa foi renovada por água desionizada diversas vezes até que essa se tornasse incolor, seguido por uma solução aquosa de NH_4OH 10% (v/v) por três vezes e água desionizada por mais cinco vezes. Então, foi aplicado um método para remoção de óxidos/hidróxidos de ferro formados durante o processo.^[67] Foi preparada uma solução em um balão volumétrico de 100 mL contendo 850 mg de ácido oxálico e 850 mg de carbonato de sódio, completando-se o volume com água desionizada. A fase aquosa remanescente no balão de fundo redondo com o filme foi então substituída por 30 mL desta solução de ácido oxálico e carbonato de sódio. O balão foi posteriormente mantido, com o auxílio de um banho de água, a 80°C e sob agitação magnética. Em seguida 250 mg de ditionito de sódio foram adicionados em pequenas porções de 50 mg para remoção das espécies de ferro. Finalmente o balão foi mantido em repouso até temperatura ambiente, e a fase orgânica foi renovada três vezes por tolueno e a fase aquosa por uma solução aquosa de H_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ até o pH da solução estabilizar em um valor igual a 3. Os filmes foram removidos da mesma forma descrita no item 3.1. A representação esquemática do procedimento experimental é apresentada na Figura 16.

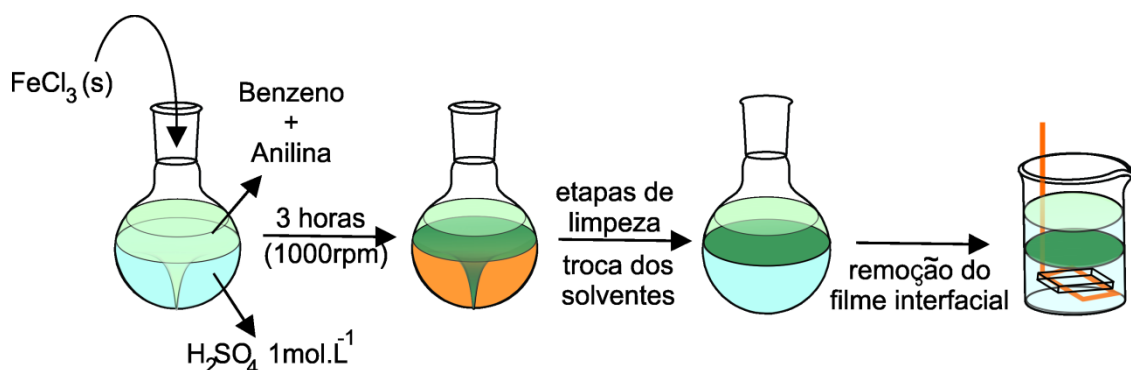


FIGURA 16 – Representação esquemática do procedimento de síntese dos nanocompósitos entre grafeno e polianilina.

Um filme de polianilina puro foi sintetizado substituindo o benzeno por hexano na fase orgânica na primeira etapa da reação. O volume de anilina adicionado foi de 20 μL . Todas as etapas seguintes foram as mesmas empregadas conforme descrito anteriormente.

3.4 CONSTRUÇÃO DOS PSEUDOCAPACITORES SÓLIDOS

Pseudocapacitores sólidos e flexíveis foram construídos a partir dos nanocompósitos SWNT/PAni 1:96 e grafeno/PAni 20 μL . Em uma primeira etapa, o nanocompósito foi depositado sobre um substrato flexível (PET recoberto com uma camada de cromo e ouro para contato elétrico) conforme descrito nos sistemas anteriores. O filme foi seco a 35°C e posteriormente dois desses eletrodos foram imersos em um eletrólito gel de H_2SO_4 -PVA (álcool polivinílico) [56], removidos e secos por 30 minutos a 35°C. Em seguida, um dos eletrodos foi novamente imerso no eletrólito gel, removido e pressionado contra o outro eletrodo. O dispositivo montado foi seco por 30 minutos a 35°C, e os pseudocapacitores separados pelo eletrólito gel de H_2SO_4 -PVA foram caracterizados eletroquimicamente.

Outro dispositivo sólido também foi construído utilizando um substrato transparente condutor obtido a partir de um filme compósito de MWNT (Nanocyl) e polianilina, desenvolvido pelo Grupo de Química de Materiais (GQM). [18] Primeiramente foi preparada uma dispersão dos MWNT (0.1 mg) em 20 mL de tolueno utilizando um banho de ultrassom (154 W, 37 Hz) por um período de 1 hora. A temperatura foi controlada utilizando gelo. Ao término do período de dispersão, 1,5 μL de anilina foram adicionados à dispersão de nanotubos de carbono e essa mistura foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo uma mistura de 20 mL de uma solução de H_2SO_4 com concentração de 1 mol L^{-1} com 1,0 mg de PSA previamente dissolvido. O sistema interfacial foi mantido sob agitação magnética por 22 horas e, após interrupção da agitação, um filme verde foi observado na interface dos líquidos imiscíveis. O mesmo procedimento de limpeza das fases descrito no item 3.1 foi realizado para esse compósito. Finalmente, o filme compósito foi depositado sobre o substrato flexível (PET) sem nenhum contato metálico previamente

depositado. O filme foi seco por 30 minutos a 35 °C. Em seguida, o filme compósito seco contendo a polianilina na forma sal esmeraldina (verde) foi desprotonado para base esmeraldina (azul) gotejando sobre o filme uma solução de hidróxido de amônio 20 % (v/v). O filme foi seco e protonado novamente utilizando uma solução de ácido canforssulfônico 0,05 mol L⁻¹ em *m*-cresol. O filme foi seco utilizando um jato de argônio. Após o preparo do substrato condutor, foi depositado sobre esse uma camada do filme compósito SWNT/PAni 1:96 preparado conforme descrito no item 3.1, e o capacitor sólido foi construído utilizando o mesmo método descrito anteriormente. Um dispositivo contendo apenas o filme de MWNT/PAni sobre o PET também foi construído para comparação.

As representações esquemáticas das diferentes camadas que integram os dispositivos são apresentadas na Figura 17.

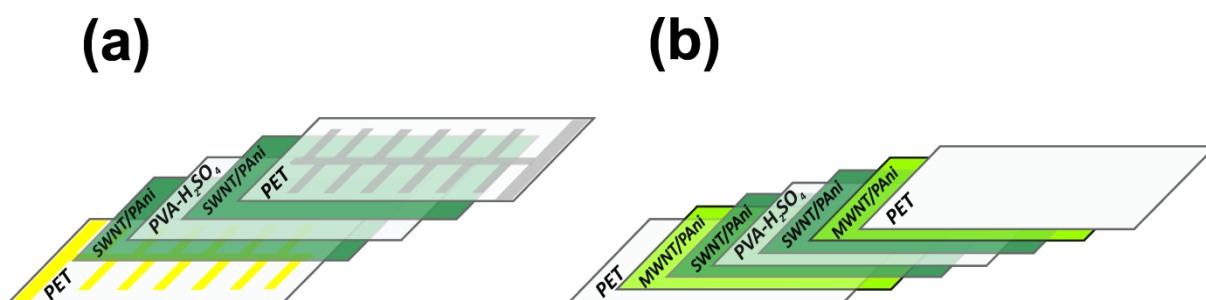


FIGURA 17 – Representações esquemáticas da montagem dos pseudocapacitores sólidos construídos. FONTE: Preparado pelo autor.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Espectroscopia na região do UV-Visível

Os espectros foram registrados em um equipamento Shimadzu UV-2450 na faixa de 200 a 900 nm. Para a caracterização dos filmes foi utilizado um substrato de quartzo (com as mesmas dimensões de uma cubeta convencional) recoberto com o filme. O espectro do substrato de quartzo limpo também foi registrado e descontado do espectro da amostra. Também foram adquiridos espectros na região do UV-Visível/infravermelho próximo em um equipamento PerkinElmer Lambda 1050. Os espectros foram adquiridos na faixa de 200 a 1800 nm. Os filmes compósitos entre os

sais de SWNT e PAni foram registrados utilizando um espectrofotômetro Cary 100 Bio Varian na faixa de 200 a 900 nm.

3.5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de 1 μm (lente de 50x). A linha de excitação utilizada foi com o laser de He-Ne (632,8 nm). Os espectros foram registrados de 130 a 3000 cm^{-1} , após 10 acumulações.

Os espectros dos filmes compósitos preparados a partir dos sais de SWNT foram registrados utilizando um espectrofotômetro T64000 Jobin-Yvon Horiba com um laser em 638 nm na faixa de 130 a 3000 cm^{-1} .

Todos os espectros foram registrados com os filmes depositados sobre substratos de Si/SiO₂.

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento utilizado para aquisição das imagens foi um MEV-FEG (*field emission gun*) da marca TESCAN. As imagens (sobre substrato de óxido de silício) foram adquiridas utilizando detector de elétrons secundários no modo *in beam*, com voltagem do feixe de elétrons de 10 kV.

3.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR)

As imagens foram obtidas utilizando um equipamento JEOL JEM-1200. As amostras foram preparadas através da retirada dos filmes contidos na interface diretamente sobre grades de cobre. A voltagem da fonte utilizada foi de 110- 120 kV. Imagens em alta resolução foram obtidas dos filmes compósitos preparados a partir dos sais de SWNT utilizando um equipamento JEOL-2200FS com voltagem da fonte de 200 kV. As amostras foram depositadas sobre grades de cobre recobertas por um filme de carbono poroso.

3.5.5 Medidas eletroquímicas

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato Autolab (Eco-Chimie) com o auxílio do software GPES 4.9. Uma cela eletroquímica

convencional de três eletrodos com os filmes finos dos nanocompósitos (área ativa = 1,5 x 0,5 cm) depositados sobre substratos de óxido de estanho dopados com flúor (FTO) como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência foram utilizados. Uma solução aquosa de H₂SO₄ 1 molL⁻¹ foi utilizada como eletrólito. As curvas de voltametria cíclica (VC) foram registradas em uma faixa de potencial de -0,2 a 0,95 V a uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. As medidas de carga e descarga foram realizadas em uma faixa de potencial de 0 a 0,6 V com uma corrente fixa de 10,82 µA.

Os pseudocapacitores sólidos foram caracterizados por VC em uma faixa de potencial de 0 a 0,8 V a uma velocidade de 10 mV s⁻¹, conectando o eletrodo de trabalho a um dos eletrodos do dispositivo e o contra eletrodo conectado juntamente com o eletrodo de referência. A mesma configuração foi usada para as medidas de carga e descarga em uma faixa de potencial de 0 a 0,8 V a 10,82 µA, enquanto que a estabilidade dos filmes foi medida em uma faixa de 0 a 0,5 V durante 1000 ciclos. As medidas de voltametria cíclica e de carga e descarga do dispositivo para avaliar a estabilidade frente a deformações mecânicas sucessivas foram feitas de 0 a 0,8 V, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e corrente de 10,82 µA.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada em uma faixa de frequência de 10⁴ a 10⁻² Hz com uma amplitude de sinal de 10 mV utilizando o software NOVA. O potencial aplicado foi mantido fixo em um valor de 0,4 V. O modelo de circuito equivalente foi gerado utilizando o software Zview.

3.5.6 Perfilometria

A espessura dos filmes foi determinada com o auxílio de um perfilômetro Dektak 150 Veeco com resolução de 0,1 µm e com a força da ponta de 1 mg. As medidas foram obtidas a partir dos filmes depositados sobre lâminas de vidro de 2,5 x 1 cm.

3.5.7 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de grafeno antes e após a remoção das espécies de ferro foram registrados utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 6000 utilizando a radiação K α do cobre a 40 kV e 40 mA, com uma velocidade de varredura de 0,02 ° (2 θ) fazendo o uso de um acessório para filmes finos THA 1101,

uma vez que os difratogramas foram adquiridos a partir dos filmes interfaciais depositados sobre substrato de vidro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 NANOCOMPÓSITOS SWNT/PANI

Os filmes de SWNT puro e dos nanocompósitos depositados sobre substratos de vidro podem ser observados na Figura 18 (a). Todos os materiais se apresentam como filmes transparentes, com valores de transmitância em 550 nm de 59,8, 88,8, 83,5 e 91,8 % para o filme de SWNT puro e para os compósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96 e 1:144, respectivamente. Na Figura 18 (b) é possível observar o filme do nanocompósito SWNT/PAni 1:96 depositado sobre um substrato flexível (PET). Novamente, o filme apresenta elevada transparência e nenhum indício macroscópico de dano ao filme é observado quando esse é sucessivamente flexionado

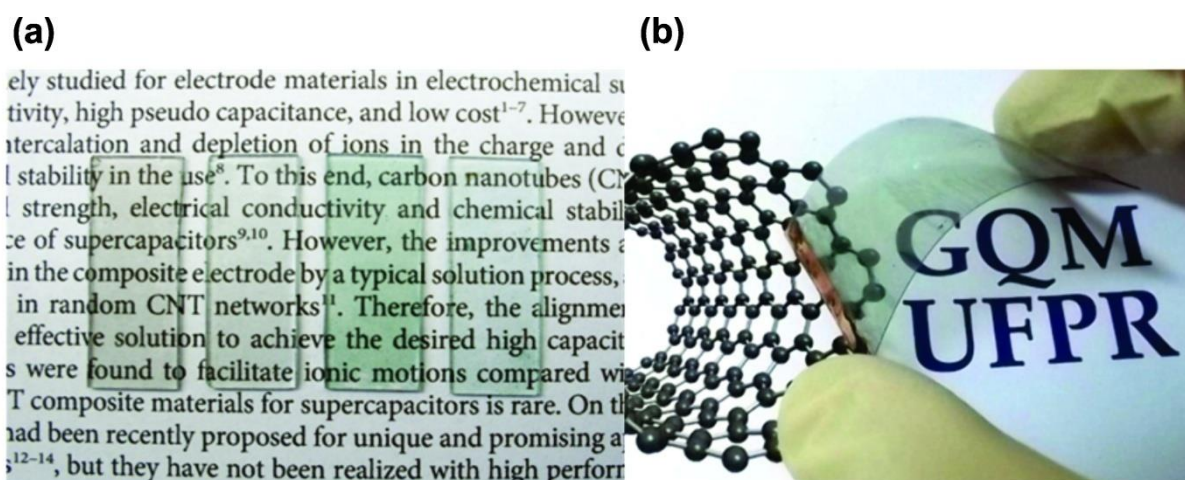


FIGURA 18 – Filmes de SWNT puro e compósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96 e 1:144 depositados sobre vidro (esquerda para direita) (a) e filme SWNT/PAni 1:96 depositado sobre PET (b).

A análise morfológica dos filmes depositados sobre óxido de silício diretamente da interface dos líquidos foi acompanhada por MEV e pode ser observada na Figura 19 e 20. As imagens do filme de polianilina pura da Figura 19 e 20 (a) mostram uma morfologia rugosa e a presença da polianilina na forma de pequenas fibras, além de uma grande uniformidade das mesmas. Em algumas regiões do filme é possível estimar o diâmetro destas fibras, de aproximadamente 50 nm. A formação de nanofibras a partir da polimerização interfacial é característica da polianilina, o que é resultante do caráter linear das cadeias do polímero condutor. [21, 68] A síntese

interfacial produz fibras em escala nanométricas altamente reprodutíveis, com mesma distribuição de tamanho, morfologia e uniformidade. ^[17] Além disso, já que a polimerização e a estabilização do filme ocorrem na interface, não há a possibilidade de que a polianilina já formada sirva como ponto de nucleação para uma polimerização secundária na fase aquosa ^[21] Desta forma, a morfologia fibrilar da polianilina é mantida.

A partir da imagem do filme de SWNT puro (Figura 19 e 20 (b)) é possível observar a presença de agregados de nanotubos de carbono na forma de feixes dispostos em direções aleatórias. É notório (principalmente na imagem de baixa magnificação na Figura 20 (b)) que embora haja conectividade entre os tubos, há uma descontinuidade do filme, com várias regiões com ausência de nanotubos. A disposição dos nanotubos de carbono de paredes simples na forma de feixes é esperada devido à forte interação de van der Waals intertubos. O diâmetro destes feixes de nanotubos é entre 10 e 50 nm.

A morfologia dos nanocompósitos foi dependente das proporções de SWNT e anilina. No filme com alta proporção SWNT/anilina (SWNT/PAni 1:16), é possível observar a presença dos nanotubos de carbono bem distribuídos, com porções bem discretas de polianilina recobrindo os SWNT (Figura 19 e 20 (c)). No compósito SWNT/PAni 1:96, o aumento na quantidade de monômero proporcionou a formação de uma maior quantidade de polímero, ainda com o crescimento preferencial sobre a superfície dos feixes de nanotubos de carbono (Figura 19 e 20 (d)). Em proporções ainda menores de SWNT/anilina (1:144), a formação de placas de polianilina distribuídas de forma aleatória sobre os nanotubos é observada (Figura 19 e 20 (e)). Esse efeito de formação de polianilina é análogo ao observado na polimerização química da anilina pelo método interfacial na presença de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNT) ^[14] e nanopartículas de prata ^[69], em que um excesso de monômero resulta na formação de polímero que não ocorre preferencialmente sobre essas nanoestruturas.

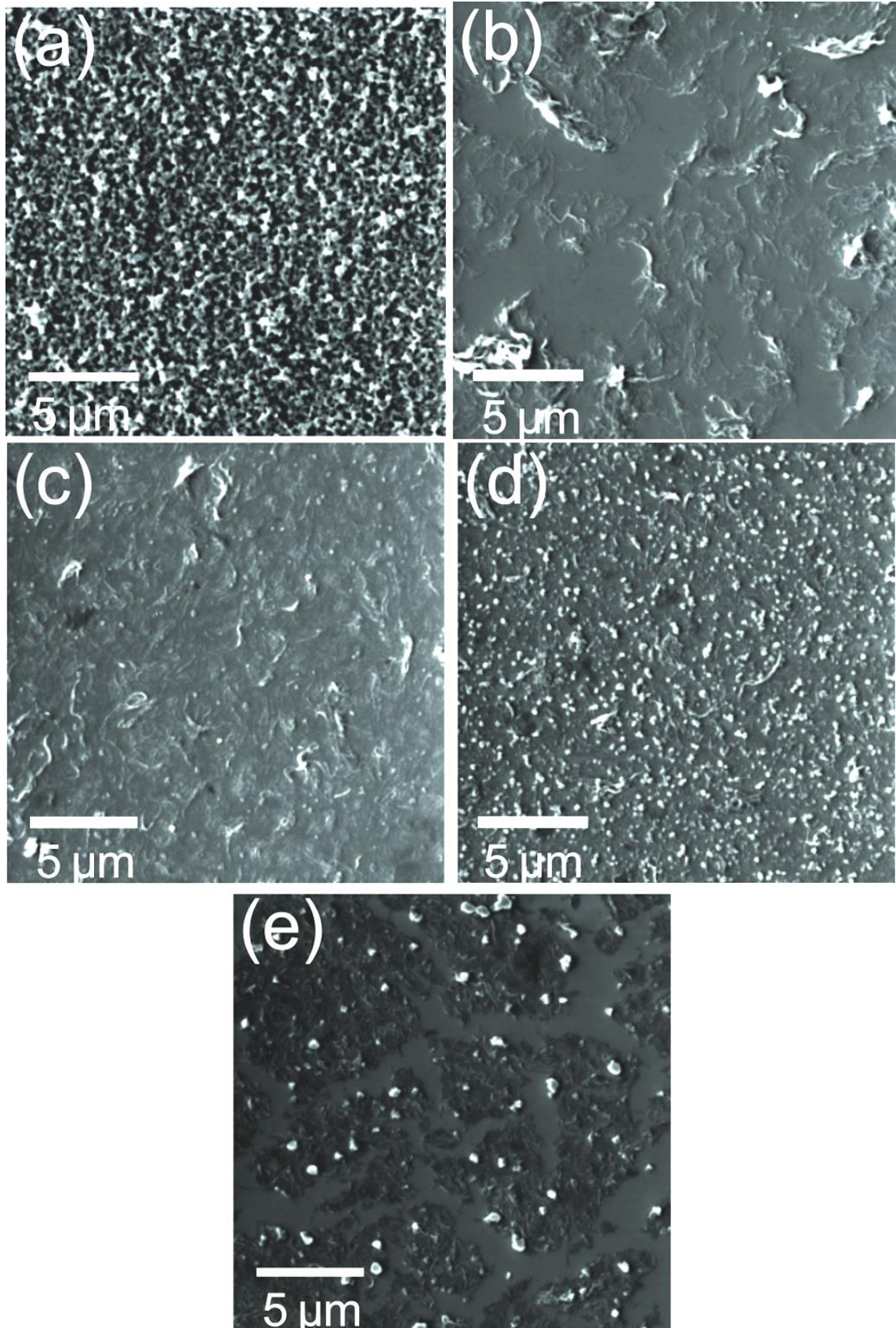


FIGURA 19 – Imagens de MEV dos filmes de (a) PANi; (b) SWNT; (c) SWNT/PAni 1:16; (d) SWNT/PAni 1:96 e (e) SWNT/PAni 1:144 com escala de 5 μm .

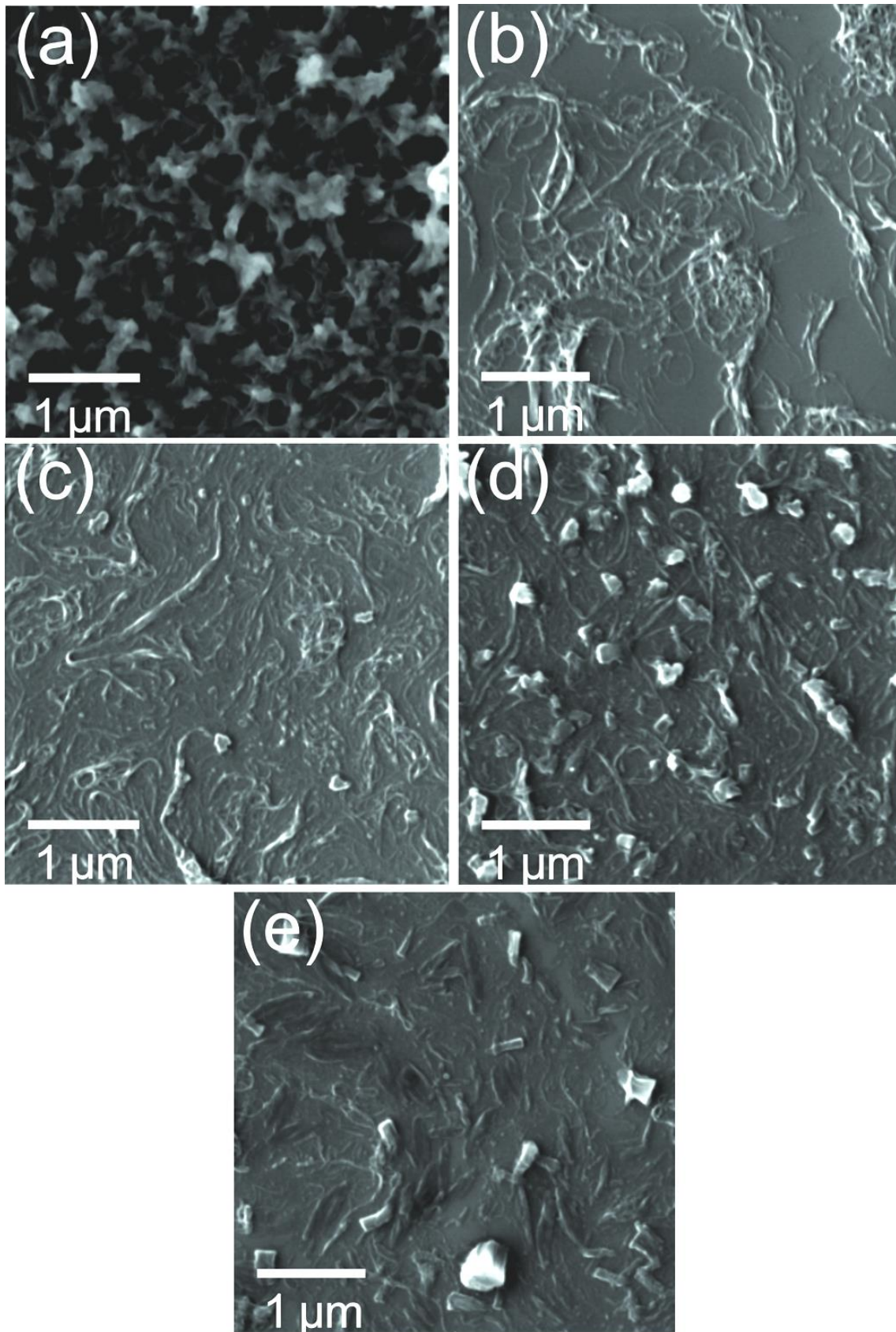


FIGURA 20 – Imagens de MEV dos filmes de (a) PANi; (b) SWNT; (c) SWNT/PAni 1:16; (d) SWNT/PAni 1:96 e (e) SWNT/PAni 1:144 com escala de 1 μm.

A presença dos SWNT serve como ponto de nucleação heterogênea para a polimerização da anilina na interface entre os líquidos imiscíveis. Em elevadas proporções de SWNT e anilina (1:16), todo o monômero presente na fase orgânica interage com a superfície dos SWNT e a polimerização da anilina ocorre preferencialmente sobre a parede do nanotubo. Com o aumento do volume de anilina (1:96), o recobrimento dos nanotubos de carbono ainda é preferencial, mas há um aumento na quantidade de polímero formado sobre essas nanoestruturas de carbono. Quando há um excesso de monômero (1:144), parte da anilina interage com os nanotubos de carbono, enquanto que o excedente fica distribuído livremente na fase orgânica. Com o início da polimerização na interface entre os solventes imiscíveis, a anilina em contato com o nanotubo de carbono será polimerizada sobre a superfície dessa estrutura, enquanto que o restante dos monômeros seguirá um processo de polimerização semelhante ao da polianilina pura. Assim, compósitos com recobrimento preferencial da polianilina sobre os nanotubos são mais homogêneos quando comparados àquele com excesso de monômero. Comparando os compósitos com o filme de SWNT puro, fica claro que os nanotubos de carbono estão mais distribuídos na presença da polianilina, o que certamente é induzido pela presença do monômero. A Figura 21 mostra uma representação esquemática do efeito da concentração de monômero e recobrimento dos nanotubos de carbono pelo polímero condutor.

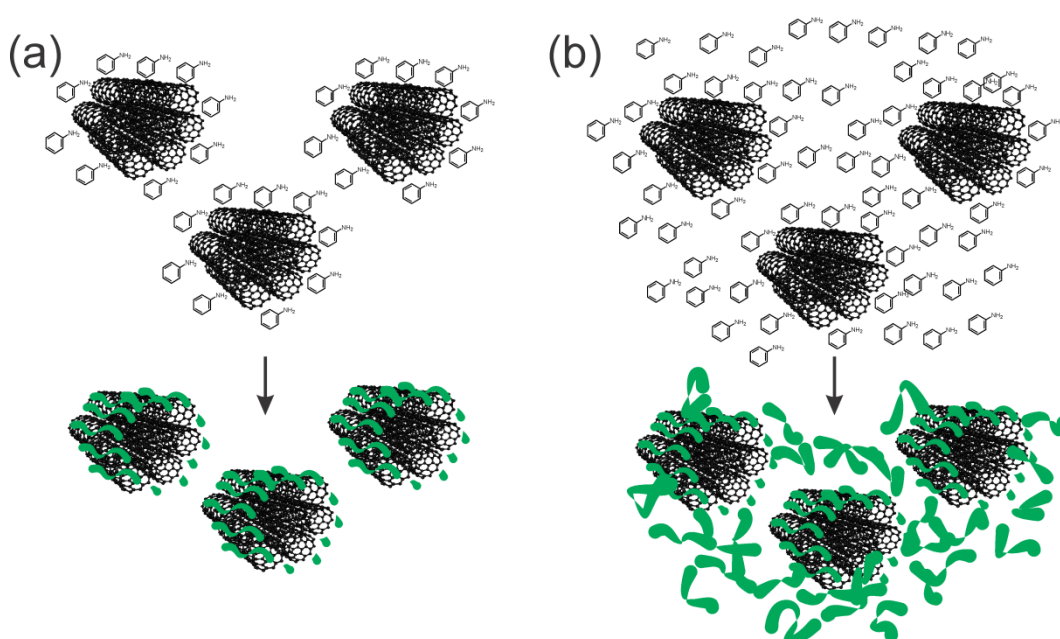


FIGURA 21 – Representação esquemática do recobrimento dos feixes de SWNT pela polianilina: (a) baixa quantidade inicial de monômero; (b) alta quantidade inicial de monômero.

As imagens de MET da Figura 22 confirmam o recobrimento preferencial dos SWNT pela polianilina. Tanto no filme de SWNT puro (Figura 22 (a) e (b)) quanto nos compósitos (Figura 22 (c)-(f)) os nanotubos de carbono estão distribuídos em direções aleatórias na forma de feixes. Em pequenas proporções de SWNT/PAni (Figura 22 (c) e (d)), uma pequena camada de polímero recobre os nanotubos, enquanto que na proporção SWNT/PAni 1:96, uma camada mais espessa de polímero sobre os SWNT é observada. Em todos os filmes, a presença de pequenas partículas de catalisador é notória, uma vez que os nanotubos não sofreram nenhum tipo de tratamento prévio para remoção dessas espécies metálicas. Essas partículas de catalisador são remanescentes do processo de síntese dos nanotubos de carbono.

A espessura dos filmes foi determinada com o auxílio de um perfilômetro e apresentou um aumento em maiores proporções de SWNT/PAni, com valores de 89 ± 24 , 127 ± 22 e 246 ± 65 nm para os nanocompósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96 e 1:144, respectivamente. O aumento na espessura dos filmes compósitos é acompanhado pelo aumento na quantidade de monômero adicionado, onde maiores concentrações de anilina resultam em filmes mais espessos. A espessura dos filmes de SWNT e de PAni puros foi de 98 ± 25 e 306 ± 56 , respectivamente. Todos os filmes se apresentaram extremamente finos, indicando que o sistema interfacial é uma excelente metodologia para a produção de filmes em escala nanométrica.

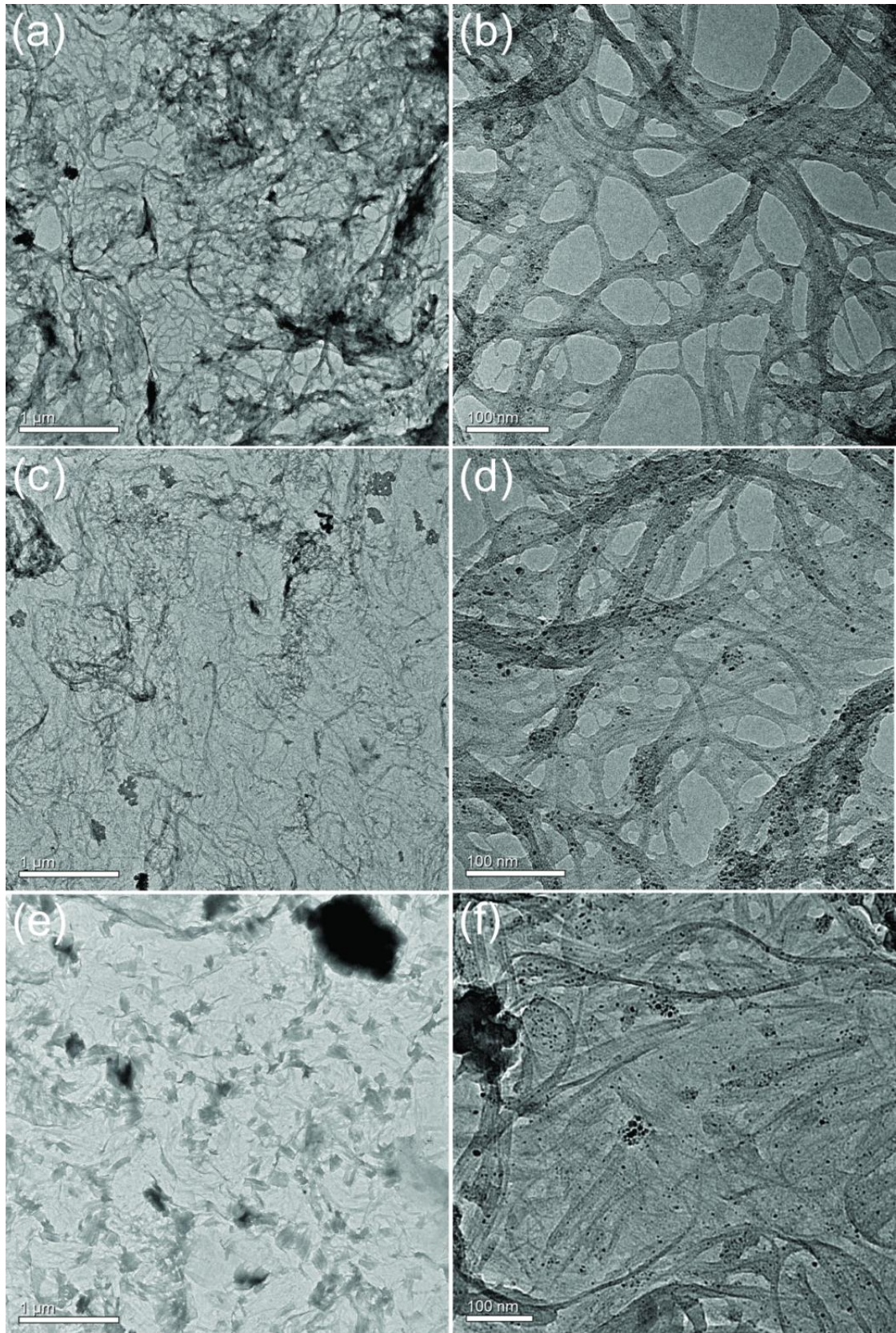


FIGURA 22 – Imagens de MET dos filmes de SWNT puro (a-b); SWNT/PAni 1:16 (c-d) e SWNT/PAni 1:96 (e-f).

A estrutura eletrônica dos filmes puros e dos nanocompósitos foi caracterizada a partir da espectroscopia na região do UV-Visível. O espectro do filme de SWNT puro (Figura 23 (a)) apresentou uma banda intensa em torno de 281 nm, a qual é atribuída à transição eletrônica entre os orbitais $\pi-\pi^*$, além de transições eletrônicas discretas atribuídas a SWNT com caráter metálico (400-650 nm) e semiconductor (550-900 nm) [70-71]. Conforme já descrito, essas transições discretas que aparecem na região do visível são referentes às singularidades de van Hove, que são uma consequência da mudança na estrutura de bandas devido ao efeito de curvatura do tubo. As transições em baixos valores de comprimento de onda são referentes à primeira transição em nanotubos metálicos e em elevados valores de comprimento de onda referentes à segunda transição em nanotubos semicondutores. A partir do espectro da polianilina (Figura 23 (b)) é possível confirmar a presença do polímero condutor na forma sal esmeraldina (forma condutora da polianilina), com a presença da banda em torno de 363 nm, referente à transição da banda de valência para a banda de condução, além das bandas em 450 e 775 nm, ambas atribuídas a transições eletrônicas da banda de valência para a banda polarônica [72-74].

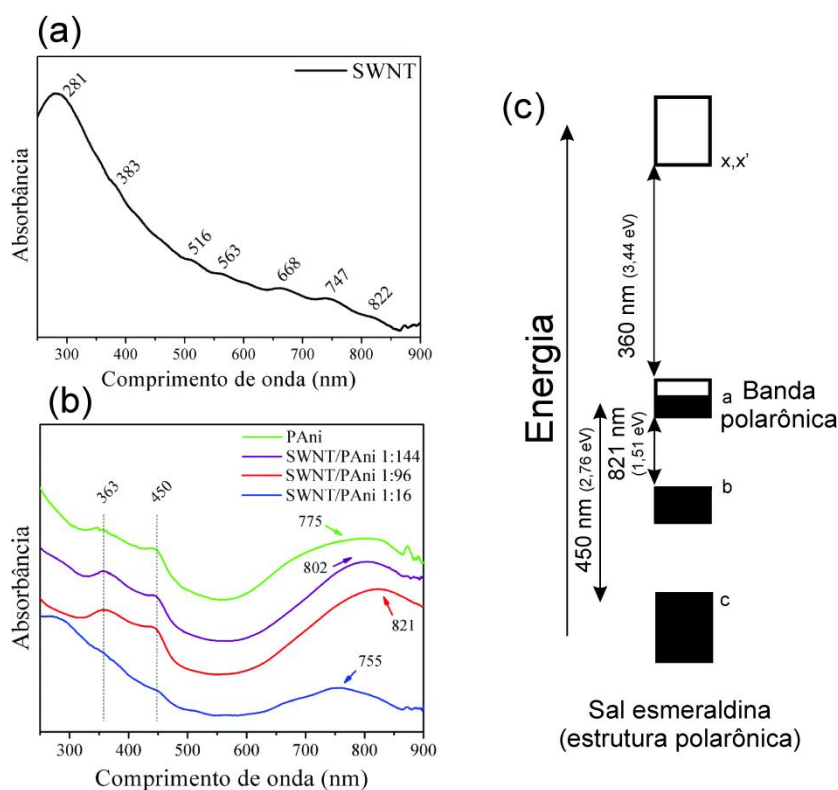


FIGURA 23 – Espectro na região do UV-Visível para (a) SWNT e (b) PAni pura e nanocompósitos. Diagrama de níveis de energia do sal esmeraldina (c).

O perfil dos espectros na região do UV-Visível dos nanocompósitos (Figura 23 (b)) indica que a polianilina formada também se encontra na forma sal esmeraldina. O efeito mais pronunciado é o deslocamento da banda em 775 nm da polianilina pura para maiores valores de comprimento de onda nos nanocompósitos, principalmente para o filme compósito SWNT/PAni 1:96 em que a banda é deslocada para 821 nm. Tal deslocamento é atribuído à presença de uma maior quantidade de pôlarons deslocalizados na estrutura da PAni, efeito que diminui a energia para essa transição eletrônica [22, 72]. O maior deslocamento dessa banda para o nanocompósito SWNT/PAni 1:96 frente ao 1:144 pode ser atribuído ao fato de a polianilina recobrir preferencialmente os nanotubos em maiores proporções entre SWNT e anilina (conforme observado anteriormente nas imagens de MEV nas Figuras 19 e 20 e de MET na Figura 22), os quais estabilizam a estrutura de pôlarons deslocalizados do polímero condutor, enquanto que no segundo há a presença de polímero distribuído sem contato direto com o SWNT, com estrutura semelhante à polianilina na forma pura.

O comportamento vibracional dos nanocompósitos e dos filmes puros de SWNT e polianilina foi analisado a partir dos espectros Raman, utilizando a linha de excitação em 632,8 nm. O perfil do espectro da PAni pura (Figura 24 (a) e anexo II) apresentou bandas características da forma sal esmeraldina: 1168 cm^{-1} , atribuída à deformação C–H em anéis quinóides (estrutura bipolarônica); 1257 cm^{-1} referente ao estiramento C–N em unidades polarônicas; 1322 e 1341 cm^{-1} atribuídas ao estiramento de cátions radicais (pôlarons localizados e deslocalizados, respectivamente); 1401 cm^{-1} (como também em 577 e 1646 cm^{-1}) relacionadas aos modos vibracionais de porções reticuladas da polianilina; 1513 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C=N em anéis quinóides da polianilina na forma sal esmeraldina; 1487 e 1584 cm^{-1} referentes ao estiramento C=N e C=C em anéis quinóides, respectivamente. [68, 72, 75]. Outras bandas características da polianilina na forma sal esmeraldina também foram detectadas na região de baixa frequência, como em 876 e 830 cm^{-1} , referentes à deformação de anéis benzenóides e quinóides no plano; em 814 cm^{-1} , atribuída à deformação C–H em anéis quinóides fora do plano; em 435 cm^{-1} referente à deformação C–C; e em 296 e 200 cm^{-1} ; correspondentes a deformações do tipo C–N–C. [60, 76-78]

O espectro do filme de SWNT na Figura 24 (b-I) apresenta o perfil característico desse material carbonáceo, com a presença de bandas entre 200 e 290 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração na direção radial dos SWNT (RBM – *radial breathing*

mode), e a banda G, dividida em G^+ (1593 cm^{-1}) e G^- (1556 cm^{-1}), as quais são atribuídas às vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo axial e circunferencial dos SWNT, respectivamente. Além dessas bandas, a banda D (1310 cm^{-1}) que é ativa no Raman devido à uma quebra de simetria do retículo hexagonal das ligações sp^2 para os nanotubos de carbono, e a banda 2D (G') em 2610 cm^{-1} , que é um sobretom da banda D [79-80].

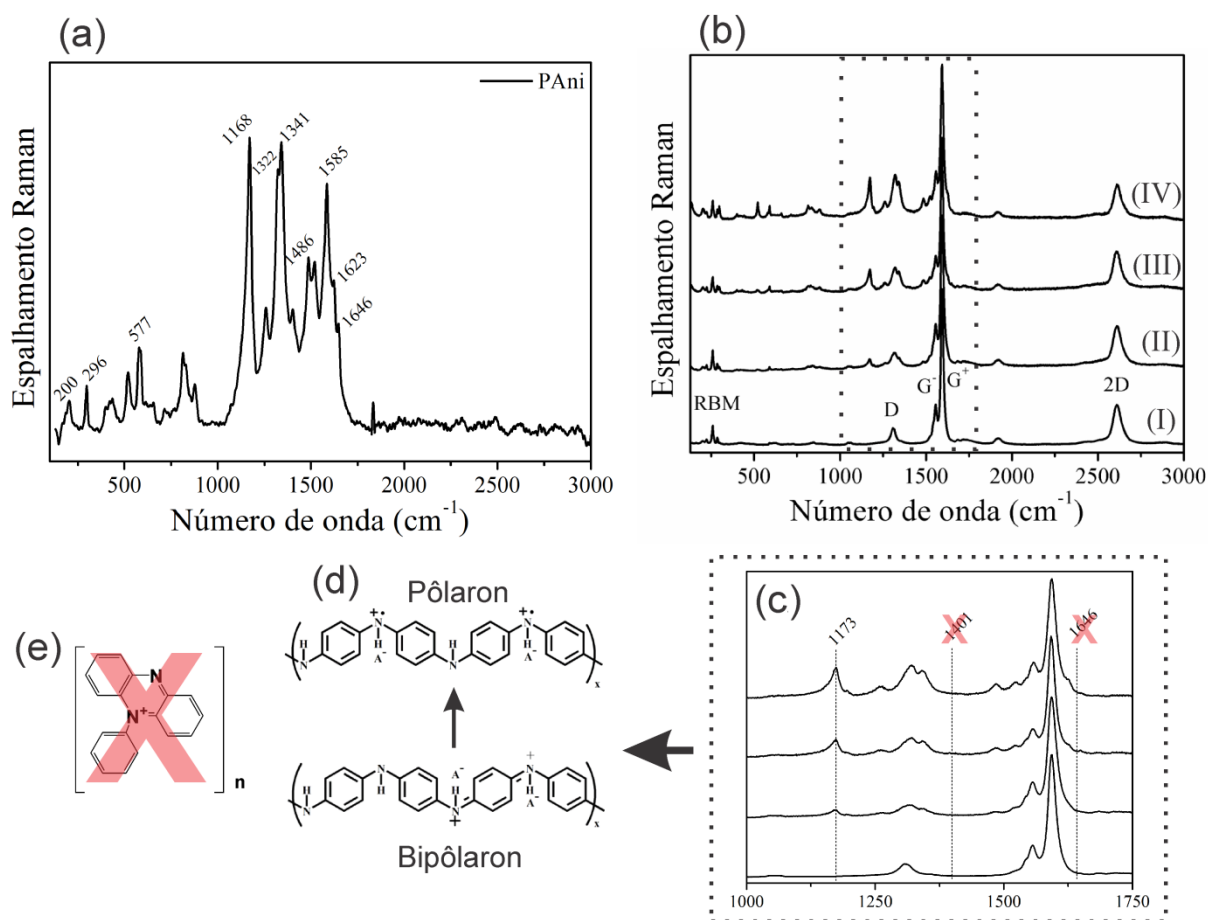


FIGURA 24 – Espectros Raman do filme de polianilina pura (a) e dos filmes de SWNT puro e compósitos com ampliação da região entre 1000 e 1750 cm^{-1} (b); ampliação de (b) entre 1000 e 1750 cm^{-1} (c); estruturas polarônicas e bipolarônicas da polianilina (d); representação de uma estrutura do tipo fenazina (e).

Os espectros de todos os nanocompósitos (Figura 24 (b) I-IV) apresentaram as bandas características da polianilina e do SWNT, confirmando a ocorrência de ambos os componentes. A característica mais proeminente nos nanocompósitos é o deslocamento da banda de 1168 cm^{-1} para 1173 cm^{-1} , o que é um indício da estabilização da PAni na forma polarônica, conforme indicado na Figura 24 (c). Esta estabilização é resultante da forte interação entre a polianilina e os SWNT devido à polimerização preferencial sobre a superfície dos nanotubos, que induz a formação

de cadeias mais planares da polianilina, característica da forma polarônica do polímero condutor ^[14]. Além disso, conforme pode ser observado na ampliação da região entre 1000 e 1750 cm^{-1} , não foram observadas as bandas referentes a porções reticuladas da polianilina (577, 1393 and 1643 cm^{-1}) representadas na Figura 24 (e), indicando que os SWNT previnem a reticulação do polímero condutor. Esse processo pode ser explicado já que na presença dos nanotubos de carbono a polimerização da anilina ocorre a partir de um processo de nucleação heterogênea, e a estrutura do SWNT direciona o crescimento da polianilina.

A caracterização eletroquímica dos nanocompósitos foi realizada por voltametria cíclica e medidas de carga e descarga. O voltamograma do filme de SWNT puro na Figura 25 (a) apresenta apenas uma pequena corrente capacitiva, resultante do processo de dupla camada elétrica do nanotubo de carbono. Os voltamogramas dos filmes de polianilina pura e dos nanocompósitos apresentaram pares redox característicos da conversão entre as diferentes formas da polianilina: um par redox em aproximadamente 0,2 V referente à conversão da forma leucoesmeraldina para esmeraldina (A/A') e outro em torno de 0,85 V atribuído à conversão da forma esmeraldina para pernigranilina (D/D'). Os pares redox B/B' e C/C' são referentes à presença de espécies orto-acopladas e formação de produtos de degradação ^[81-82]. Essas espécies são resultantes da formação de dications-radicaís quando a polianilina é oxidada à forma pernigranilina. Esses dications-radicaís são susceptíveis a reações de hidrólise, como também a reações de reticulação com outras cadeias de polianilina próximas. ^[81] Em todos os nanocompósitos, um pico em aproximadamente 0,92 V mais intenso que o pico em 0,85 V é observado. A presença deste pico é uma consequência de uma maior dificuldade para conversão da forma esmeraldina para pernigranilina, uma vez que os nanotubos de carbono estabilizam a forma esmeraldina da polianilina ^[14]. Outra característica proeminente é a maior densidade de corrente do nanocompósito SWNT/PAni 1:96 frente ao 1:144. Este efeito pode ser atribuído ao excesso de polímero formado no compósito com maior volume de anilina, como previamente observado nas imagens de MEV da Figura 19 e 20 (e). Esse excesso de polímero não cresce preferencialmente sobre a superfície do nanotubo e de certa forma impede que toda a área ativa do polímero seja acessada durante as medidas de voltametria cíclica devido à obstrução dos poros no compósito.

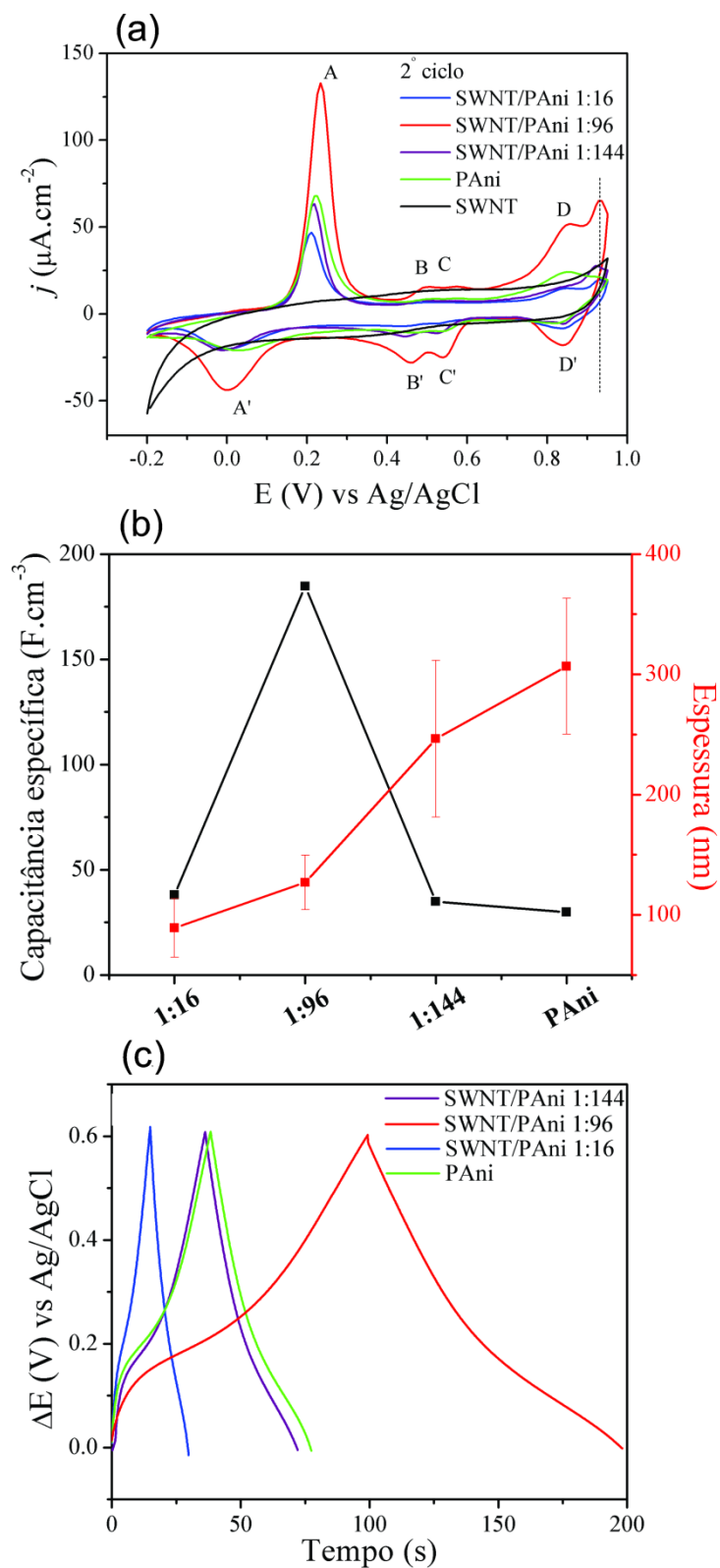


FIGURA 25 – Voltametria cíclica dos filmes compósitos e puros (a); valores de capacitância específica e espessura (b) e valores de tempo de carga e descarga em função do potencial (c) dos filmes compósitos e polianilina pura.

Os valores de capacitância específica volumétrica foram calculados a partir das curvas de carga e descarga seguindo a equação (2):

$$Cv = \frac{(t \times i)}{(\Delta E \times v)} \quad (2)$$

onde Cv é a capacitância específica volumétrica, t é o tempo de descarga em segundos, i é a corrente aplicada nos processos de carga e descarga, ΔE é a faixa de potencial durante o processo de descarga e v é o volume do nanocompósito [55]. A capacitância específica desses nanomateriais foi calculada em função do volume, uma vez que este é o método mais adequado para filmes finos. Os valores de Cv encontrados foram de 38,09, 184,75, 34,91 and 29,90 F cm⁻³ para os nanocompósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96, 1:144 e para a polianilina pura, conforme apresentado na Figura 25 (b) e Tabela 3. Como pode ser observado, todos os nanocompósitos apresentaram maior valor de Cv frente à polianilina pura, mesmo o compósito SWNT/PAni 1:16 que partiu de um volume inicial de anilina 6 vezes menor que o polímero puro. Esse resultado indica um aumento nas propriedades pseudocapacitivas da polianilina na presença dos SWNT. O nanocompósito SWNT/PAni 1:96 foi o que apresentou o melhor valor de Cv , mesmo quando comparado aquele com maior volume de anilina adicionada a síntese (1:144), confirmando assim que a obstrução dos poros do nanocompósitos pela PAni polimerizada aleatoriamente (conforme observado por MEV nas Figura 19 e 20 (e)) prejudica as propriedades capacitivas do polímero. Ao comparamos o comportamento capacitivo do nanocompósito SWNT/PAni 1:96 com a polianilina pura (os dois partem de um mesmo volume de anilina), o valor de Cv é aproximadamente 6 vezes maior para o nanocompósito. Esse resultado indica que a presença dos SWNT nos nanocompósitos tem influência direta no comportamento capacitivo do mesmo, efeito que pode ser atribuído à presença de uma estrutura porosa do nanocompósito, que permite a permeação do eletrólito durante os processos de carga e descarga; à excelente condutividade e interconectividade dos SWNT [83-84], e à estrutura mais polarônica adotada pela polianilina na presença dos SWNT.

TABELA 3 – VALORES DE C_v E DE ESPESSURA PARA OS COMPÓSITOS SWNT/PANI, PANI PURA, MWNT_{COMERCIAL}/PANI E MWNT-Fe/PANI.

Amostra	C_v (F cm ⁻³)	Espessura (nm)
SWNT/PAni 1:16	38,09	89 ± 24
SWNT/PAni 1:96	184,75	127 ± 22
SWNT/PAni 1:144	34,91	264 ± 65
PAni pura	29,90	306 ± 56
MWNT_{comercial}/PAni 1:96	66,80	168 ± 42
MWNT-Fe/PAni 1:96	33,95	411 ± 100

Também é evidente na Figura 25 (b) e na Tabela 3 que a espessura do filme e a capacitância específica do compósito não seguem uma relação direta. Do compósito 1:16 para o compósito 1:96 há um aumento da capacitância específica com o aumento da espessura do filme. No compósito 1:144, o aumento da espessura é pronunciado, mas a capacitância específica não acompanha esse aumento, indicando que a quantidade de polímero não é a condição essencial para aumento da capacidade capacitiva do compósito e que esse excesso de polímero livre da superfície do SWNT é prejudicial para as propriedades capacitivas dos compósitos. Ainda mais claro é o comportamento capacitivo da polianilina pura com a espessura, onde um baixo valor de capacitância específica e elevada espessura são alcançados. Essa elevada espessura pode ser atribuída ao aglomerado de fibras de polianilina formado na polimerização interfacial, como observado nas imagens de MEV da Figura 19 e 20 (a). O melhor comportamento capacitivo do nanocompósito 1:96 é claramente observado a partir do tempo de carga e descarga do mesmo frente aos demais compósitos (Figura 25 (c)).

A conectividade e a porosidade resultante da formação de uma rede de nanotubos estão diretamente relacionadas com a razão de aspecto (razão dada pelo comprimento/diâmetro do nanotubo) dos mesmos. Sendo assim, com a finalidade de avaliar alguma correlação entre a razão de aspecto e as propriedades capacitivas do nanocompósito SWNT/PAni 1:96, outros dois nanocompósitos foram sintetizados utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas comercial (Nanocyl – comprimento e diâmetro médio de 1500 nm e 9,5 nm) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas preenchidos com espécies de Fe (GQM ^[66] – comprimento e diâmetro médio de 2000 nm e 70 nm). A voltametria cíclica dos nanocompósitos com

os nanotubos de carbono com diferentes razões de aspecto (Figura 26 (a)) apresentou comportamento similar ao dos nanocompósitos entre SWNT e polianilina, com a presença dos pares redox referentes à conversão da polianilina da forma leucoesmeraldina/ esmeraldina e esmeraldina/ pernigranilina. Também é observado em todos os voltamogramas a estabilização da PANi na forma esmeraldina, com a presença do pico anódico em aproximadamente 0,92 V.

A partir das curvas de carga e descarga dos compósitos obtidos a partir dos diferentes nanotubos de carbono (Figura 26 (b)), o nanocompósito sintetizado com SWNT apresentou melhor comportamento capacitivo, com maior valor de carga e descarga comparado aos nanocompósitos com MWNT. O menor tempo de carga e descarga apresentado foi da polianilina pura, indicando que a presença dos nanotubos de carbono é essencial para a melhora das propriedades capacitivas da polianilina. Os nanocompósitos sintetizados com MWNT apresentaram valores de capacitância específica volumétrica de 66,80 e 33,95 F cm⁻³, para os nanocompósitos com *MWNT_{comercial}* e *MWNT_{GQM}*. Embora o filme compósito *MWNT_{GQM}* tenha apresentado maior valor de carga e descarga comparado ao nanotubo comercial, seu valor de capacitância específica foi comprometido devido à maior espessura do filme desse compósito (espessura de 411 ± 100 nm para o nanocompósito *MWNT_{GQM}* e 168 ± 42 nm para *MWNT_{comercial}*).

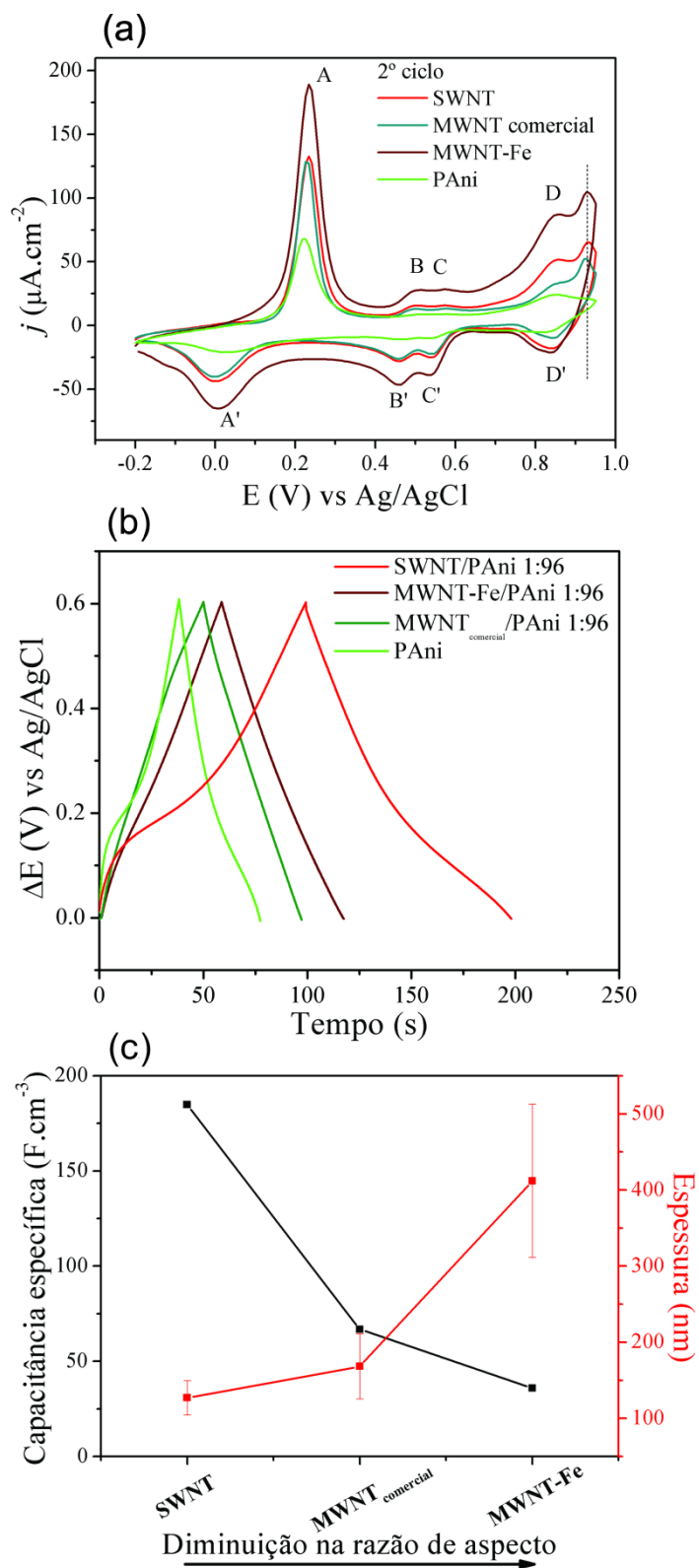


FIGURA 26 – Comportamento eletroquímico dos nanocompósitos com nanotubos contendo diferentes razões de aspecto: (a) Voltametria cíclica, (b) tempo de carga e descarga e (c) valores de capacitância específica e espessura dos filmes.

A correlação direta entre a razão de aspecto dos nanotubos de carbono e o comportamento capacitivo dos mesmos na forma de nanocompósitos com polianilina pode ser observada na Figura 26 (c). A razão de aspecto dos nanotubos de carbono decresce na seguinte ordem: $SWNT > MWNT_{comercial} > MWNT_{GQM}$. O melhor comportamento capacitivo do nanocompósito sintetizado com SWNT comparado aqueles com MWNT é explicado pelo fato de o nanotubo de parede simples apresentar uma maior razão de aspecto (mesmo na forma de feixes de nanotubos) o que proporciona uma maior conectividade entre os tubos [85]. Essa rede com elevado número de tubos conectados entre si aumenta a condutividade eletrônica no material e também aumenta a porosidade do mesmo. Consequentemente, uma matriz com maior porosidade é extremamente favorável para permeação de íons durante os processos de carga e descarga. Outro fator proeminente é a maior fração de volume apresentada pelos SWNT, pois apesar de a massa de nanotubos de carbono ser a mesma no processo de síntese, o número de nanotubos de carbono presentes em uma mesma área é muito maior para os nanotubos de carbono de paredes simples frente aos de paredes múltiplas [85]. Embora os SWNT normalmente se apresentem na forma de feixes, esses feixes fornecem um maior número de canais para transporte de corrente com elevado número de átomos de carbono na superfície, não comprometendo demasiadamente as propriedades dos nanotubos [86].

Uma vez que o compósito SWNT/PAni 1:96 foi aquele que apresentou melhor propriedade capacitiva comparado aos demais nanocompósitos, uma tentativa de aumentar a capacitância específica foi realizada a partir da deposição de camadas sucessivas desse filme. Os resultados foram comparados com o filme de polianilina puro. O filme de polianilina puro apresentou um aumento no tempo de carga e descarga a partir do filme com uma para duas camadas de polímero depositado, como pode ser observado na Figura 27 (a). Entretanto, o filme com três camadas apresentou praticamente o mesmo tempo de carga e descarga. Este efeito pode ser atribuído a uma possível obstrução dos poros do material, impedindo que ocorra a permeação do eletrólito por todo o polímero e diminuindo desta forma o aproveitamento de toda a área ativa do mesmo.

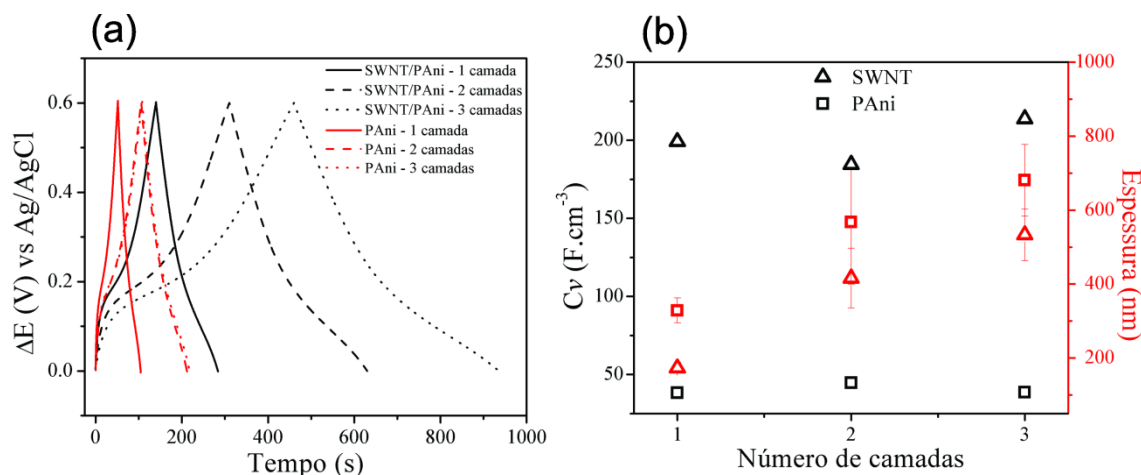


FIGURA 27 - Tempo de carga e descarga em função do potencial dos filmes de PAni puro e de SWNT/PAni 1:96 (a) e valores de capacitância específica e espessura com diferentes camadas depositadas (b).

Diferentemente do filme de polianilina puro, o nanocompósito apresentou aumento no tempo de carga e descarga com as sucessivas camadas depositadas. Este resultado indica que a presença dos nanotubos de carbono no compósito mantém a estrutura porosa do material, sem comprometer a permeação de íons pelo interior do mesmo, além de aumentar a condutividade do polímero por todo o material. Houve um aumento na espessura dos filmes com as sucessivas camadas depositadas, com valores de 173 ± 14 , 416 ± 80 e 533 ± 69 nm para 1, 2 e 3 camadas de nanocompósitos, enquanto que a espessura dos filmes de PAni pura foi de 328 ± 33 , 567 ± 167 e 680 ± 96 nm para 1, 2, e 3 camadas (Figura 27 (b)). Conforme pode ser observado, os filmes dos nanocompósitos se apresentaram mais finos que os filmes de PAni pura e com menor desvio, efeito que pode ser creditado às dimensões dos SWNT e à polimerização preferencial da polianilina sobre a superfície dos nanotubos. Os valores de C_v tanto dos nanocompósitos quanto da polianilina pura permaneceram praticamente os mesmos, independente do número de camadas depositadas, mesmo com o aumento significativo no tempo de carga e descarga do nanocompósito. Isso é um indicio que os filmes obtidos pelo método interfacial mantém sua estrutura, possibilitando assim que os nanocompósitos manifestem suas propriedades capacitivas tridimensionalmente.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi aplicada para caracterização dos nanocompósitos sobre os eletrodos de FTO, uma vez que tal técnica é extremamente poderosa para avaliar as propriedades eletroquímicas dos materiais ativos como, por exemplo, a resistência a transferência de carga e a

movimentação de íons na interface entre nanocompósito e eletrólito. ^[87] Aliada à técnica de EIE está a construção de circuitos equivalentes, os quais são construídos com a finalidade de associar os diferentes componentes do material que dão a resposta eletroquímica a diferentes elementos presentes em um circuito elétrico.

A representação esquemática do circuito equivalente aplicado para simulação dos valores dos diferentes elementos é apresentada na Figura 28.

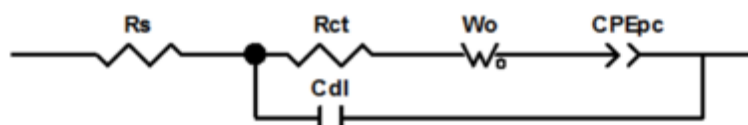


FIGURA 28 – Representação esquemática do circuito equivalente utilizado no sistema nanocompósito/eletrólito.

Como pode ser observado acima, cada elemento está associado a um efeito no processo eletroquímico. O elemento R_s representa a resistência de solução, o qual está associado tanto a resistência do eletrólito quanto a resistência gerada entre o contato do material ativo com o eletrodo coletor de corrente.^[88] O elemento R_{ct} representa a resistência à transferência de carga, associada à resistência frente as reações faradaicas. ^[89] Os elementos CPE_{dl} e CPE_{pc} são as capacitâncias associadas à dupla camada elétrica e à pseudocapacitância. Aqui vale ressaltar que é colocado um elemento de fase constante (do inglês *constant phase element-CPE*) ao invés de um capacitor simples, já que os materiais ativos responsáveis pelo processo de capacitância não podem ser designados como puramente capacitivos. ^[90] E finalmente, W representa a impedância de Warburg, que está associada à resistência gerada pela difusão dos íons presentes no eletrólito através dos poros do material ativo. ^[7, 88] Uma forma de apresentação dos resultados de EIE é através da curva de Nyquist, que envolve a parte real Z' (eixo x) e imaginária Z'' (eixo y). ^[7]

As curvas de Nyquist para os nanocompósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96 e 1:144 e para a polianilina pura são apresentadas na Figura 29.

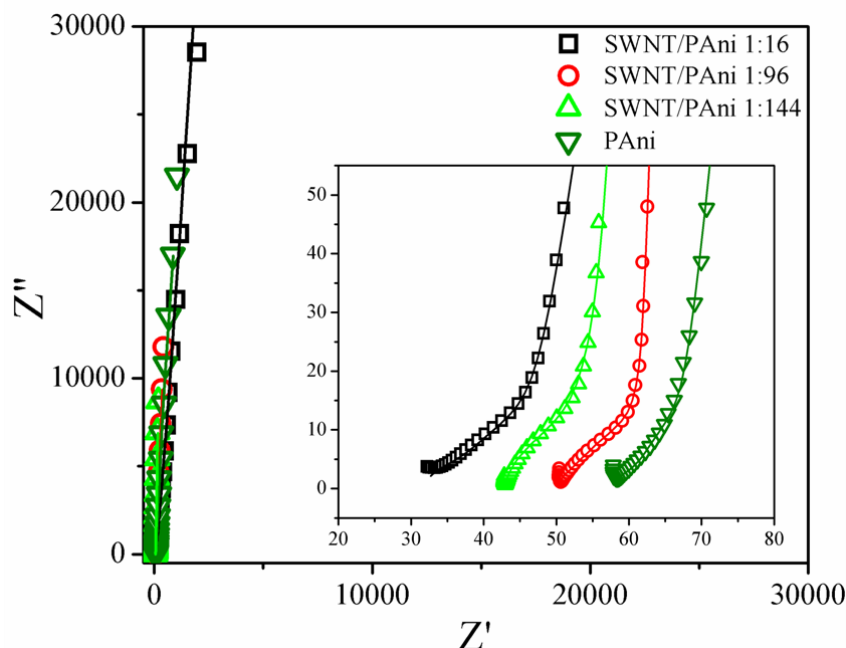


FIGURA 29 – Curva de Nyquist para os filmes compósitos e polianilina puro. Pontos: dados experimentais; linhas contínuas: ajuste das curvas.

Os valores de resistência de solução (R_s) para os filmes de nanocompósitos e para o filme do polímero puro depositados sobre o FTO foram diferentes para cada amostra, com valores de 32, 50,3, 42,8 e 57,3 Ω para os nanocompósitos SWNT/PAni 1:16, 1:96 e 1:144 e para o filme de polianilina. A diferença entre estes valores indica variações no contato dos filmes sobre os substratos, como também entre o substrato e o coletor de corrente.

A resistência à transferência de carga também foi diferente entre os nanocompósitos e teve correlação direta com a proporção entre SWNT e polianilina. O nanocompósito SWNT/PAni 1:16 apresentou o menor valor de R_{ct} (4,0 Ω), enquanto que os valores foram maiores para os nanocompósitos 1:96 (4,8 Ω) e 1:144 (13,2 Ω). Esse menor valor de R_{ct} indica que a maior quantidade de SWNT em relação à polianilina no compósito aumenta a reversibilidade das reações faradaicas.^[89] O valor de R_{ct} do nanocompósito SWNT/PAni 1:144 foi muito maior que dos demais nanocompósitos e também do filme de PAni puro (5,3 Ω). Esse valor elevado mesmo comparado ao polímero puro pode ser atribuído à obstrução dos poros do compósito pelo polímero em excesso formado livre da superfície dos SWNT, conforme observado na Figura 19 e 20 (e), além do caráter descontínuo desse filme compósito, que dificulta a reversibilidade das reações faradaicas.

As curvas de todos os materiais não apresentam um semicírculo na região de alta frequência, como normalmente é esperado para as curvas de Nyquist tradicionais. A observação de um arco ao invés de um semicírculo ocorre devido a uma menor resistência eletrônica, devido à presença dos nanotubos de carbono e surgimento de um elemento de fase constante. [87]

A presença de uma linha vertical na região de baixa frequência é observada para todos os materiais. Esse comportamento é resultante de uma elevada difusão de íons pelos poros dos nanocompósitos e também às excelentes propriedades capacitivas dos mesmos. [87, 89, 91]

4.2 NANOCOMPÓSITOS ENTRE SOLUÇÃO DE SAL DE SWNT INDIVIDUALIZADOS E POLIANILINA

No tópico anterior foi apresentado o procedimento de preparo de filmes compósitos entre SWNT e polianilina pelo método interfacial. Dentre as diversas propriedades observadas dos compósitos sintetizados, ficou claro que os nanotubos de carbono de paredes simples ficaram distribuídos na forma de feixes de nanotubos, que prejudica o aproveitamento maximizado das propriedades eletrônicas dos SWNT. Assim, essa etapa do trabalho teve a finalidade de adotar um método para individualizar os nanotubos de carbono sem o uso de surfactantes ou técnicas de dispersão utilizando ultrassom para não comprometer as propriedades eletrônicas dos nanotubos; posteriormente, aplicá-los na síntese de filmes compósitos com polianilina obtida pelo método interfacial; e finalmente avaliar as propriedades capacitivas desses materiais. A representação esquemática da Figura 30 resume os objetivos esperados para essa etapa.

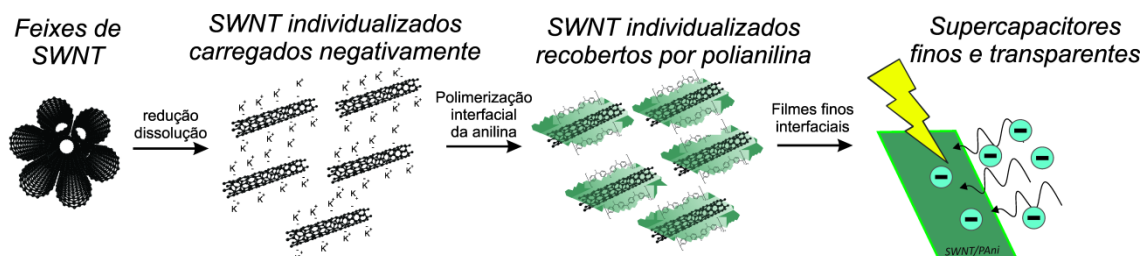


FIGURA 30 – Representação esquemática dos objetivos para síntese dos filmes compósitos a partir dos nanotubos individualizados.

Conforme descrito na seção experimental, dois métodos foram adotados para individualização dos nanotubos de carbono, sendo que ambos são baseados em um processo de transferência de carga com a finalidade de tornar os nanotubos de carbono negativamente carregados. O primeiro deles é um método em que uma molécula orgânica negativamente carregada, obtida através de um processo de transferência de carga a partir do potássio metálico. [48, 92] Quando esse sal de naftaleneto de potássio é misturado ao nanotubo de carbono em solvente aprótico, elétrons são transferidos ao nanotubo de carbono, com os íons K^+ atuando como contra íons. Esses nanotubos de potássio permanecem estáveis e individualizados por longos períodos, sendo denominados como soluções de nanotubos. O outro

método é análogo ao aplicado para compostos intercalados de grafite (*graphite intercalated compounds – GIC*) [93], em que potássio metálico é aquecido na presença dos nanotubos de carbono sob atmosfera inerte e esse vapor de potássio penetra nos interstícios dos feixes dos SWNT, promovendo a transferência de carga do potássio para os nanotubos, carregando-os negativamente e resultando em uma solução de nanotubos individualizados quando esses são misturados a solventes orgânicos apróticos. Os processos para formação dos sais de nanotubos de potássio são resumidamente apresentados na representação esquemática da Figura 31 (a) e (b).

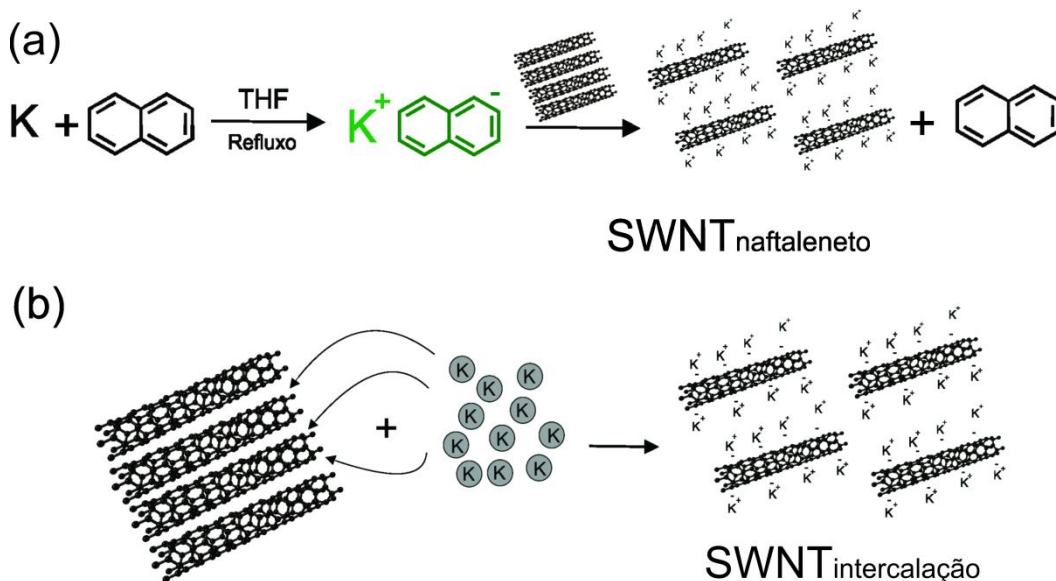


FIGURA 31 – Representações esquemáticas para a formação dos sais de SWNT pelos métodos do naftaleneto (a) e por intercalação de potássio (b).

A partir dos espectros Raman das diferentes amostras de nanotubos de carbono na Figura 32 (a) é possível observar as bandas características dos nanotubos de carbono de parede simples. As bandas entre 130 e 350 cm^{-1} são referentes ao modo vibracional dos nanotubos de carbono na direção radial do nanotubo (*radial breathing mode – RBM*) que é uma característica para esse tipo de nanotubo, embora essas bandas também estão presentes no espectro de nanotubos de carbono de parede dupla (*double wall carbon nanotube - DWNT*). A banda D associada a defeitos na estrutura do nanotubo em torno de 1300 cm^{-1} ; as bandas G^- e G^+ em 1543 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , referentes às vibrações dos átomos de carbono na direção perpendicular e sobre o eixo do nanotubo de carbono, além da banda 2D que é um modo de dupla ressonância da banda D. [94]

Como pode ser observado na Figura 32 (a), a banda D da amostra de SWNT_{naftaleneto} permanece com intensidade relativa semelhante à amostra de SWNT puro, indicando que o método de transferência de carga a partir do sal de naftaleneto de potássio não causa nenhum dano estrutural na superfície dos nanotubos. Esse resultado é esperado uma vez que não são utilizadas condições drásticas como elevada temperatura nesse processo ^[48]. A banda D tem intensidade relativa muito maior comparado a amostra de nanotubo puro, indicando uma maior contribuição de defeitos na estrutura do SWNT. O método de intercalação de potássio, embora também seja realizado sob atmosfera inerte, utiliza temperatura relativamente alta (250 °C) e produz os sais de nanotubo a partir da intercalação das espécies de potássio nos interstícios dos feixes de nanotubos e posterior transferência de carga (apesar da literatura também reportar a possibilidade de penetração de potássio no interior dos tubos quando esses possuem suas extremidades abertas). ^[95-97] Há também a possibilidade de formação de espécies de óxido e/ou hidróxido de potássio com o excesso de potássio presente nas paredes dos nanotubos, que pode de alguma forma gerar grupos oxidados na parede do tubo. ^[95] Embora haja a possibilidade que esses sejam os efeitos responsáveis pelo aumento da banda D no espectro Raman da amostra SWNT_{intercalação}, nenhuma evidência experimental foi observada, sendo o que foi descrito anteriormente apenas uma proposta para tal efeito. A abertura dos nanotubos para formação de nanofitas de carbono é descartada, pois embora esse seja um método para obtenção de nanofitas ^[98], o modo de vibração radial dos tubos ainda é observado na região de baixa frequência.

Os espectros das soluções em THF das amostras de SWNT_{naftaleneto} e SWNT_{intercalação} sem exposição ao ar na Figura 32 (b) confirmam que o processo de transferência de carga foi realizado com êxito, uma vez que não é possível observar as transições eletrônicas entre 400 e 800 nm, referentes às singularidades de Van Hove de nanotubos metálicos e semicondutores. A presença dos nanotubos negativamente carregados fica ainda mais evidente quando comparado ao espectro do filme de SWNT, o qual apresenta transições eletrônicas discretas (setas). A ausência das transições eletrônicas referentes às singularidades de van Hove é esperada nas amostras de nanotubos, já que a banda de condução dos nanotubos de carbono é preenchida por elétrons devido ao processo de dopagem (tipo n) que os SWNT sofrem após a transferência eletrônica para os nanotubos. ^[48]

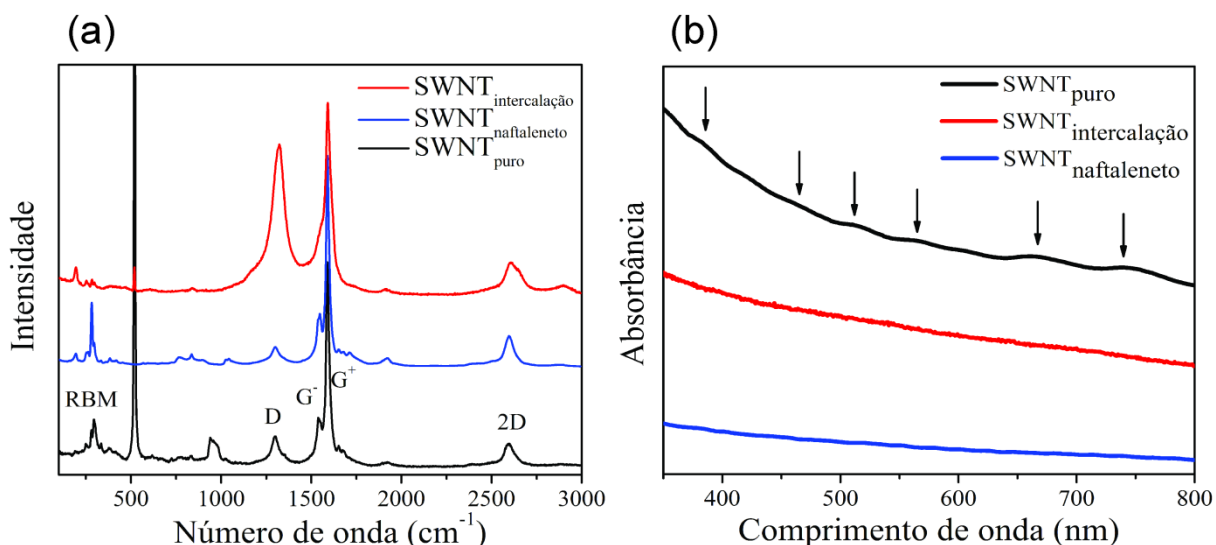


FIGURA 32 – Espectros Raman (638 nm) dos sais de nanotubo e nanotubo puro após exposição ao ar (a) e espectros de absorção na região do UV-visível em THF sob atmosfera inerte (b).

Antes de dar início à apresentação de resultados e discussão acerca dos compósitos sintetizados a partir dos sais de SWNT, se faz necessário explicar o processo de formação de filmes interfaciais estabilizados na interface entre dois líquidos imiscíveis. Com esse conceito em mente, é possível compreender a formação do compósito sobre a parede interna do balão durante a polimerização da anilina em uma primeira etapa, e então da transferência do filme da interface filme/solventes para a interface dos dois líquidos imiscíveis quando é realizada a troca dos solventes.

A formação dos filmes interfaciais estabilizados entre dois líquidos imiscíveis é explicada a partir do princípio de formação de emulsões de Pickering. Pickering observou em seu trabalho que há uma tendência de partículas sólidas em migrar para a interface entre pequenas gotas de óleo em uma emulsão do tipo óleo/água como uma forma de prevenir que haja a coalescência dessas gotas. ^[59] Posteriormente, estudos provaram que a molhabilidade de partículas localizadas na interface pelas duas fases e a energia interfacial entre os dois líquidos são as características que fazem com que partículas sólidas sejam estabilizadas na interface líquido-líquido (Figura 33 (a)). Isso ocorre com a finalidade de diminuir a tensão interfacial entre os líquidos. ^[99]

A explicação para a estabilização dos compósitos na interface entre vidro e solventes decorre da baixa diferença de tensão superficial entre hexano e acetonitrila. Os valores de tensão superficial desses solventes são 19,1 e 17,9 mN m⁻¹. Como uma consequência da baixa diferença de tensão interfacial, o compósito tende a estabilizar

na interface vidro/solvente, provavelmente porque a tensão interfacial do vidro com os solventes é muito maior que entre os próprios solventes (Figura 33 (b)). Além disso, o processo de nucleação heterogênea da polianilina é favorecido pela agitação magnética.^[100] No momento em que acetonitrila e hexano são substituídos respectivamente por solução aquosa de H_2SO_4 e tolueno, a diferença da tensão superficial dos solventes torna-se significativa (28,5 e 72,8 mN m^{-1} para tolueno e água). Assim, a condição de elevada tensão interfacial entre os solventes imiscíveis é satisfeita, e as partículas sólidas migram da parede do balão para a interface formada entre as pequenas gotas de tolueno formadas durante a agitação magnética em meio ao solvente aquoso. No momento em que a agitação magnética é interrompida, as gotas de tolueno coalescem e ocorre a estabilização de um filme na interface dos líquidos imiscíveis (Figura 33 (c)).

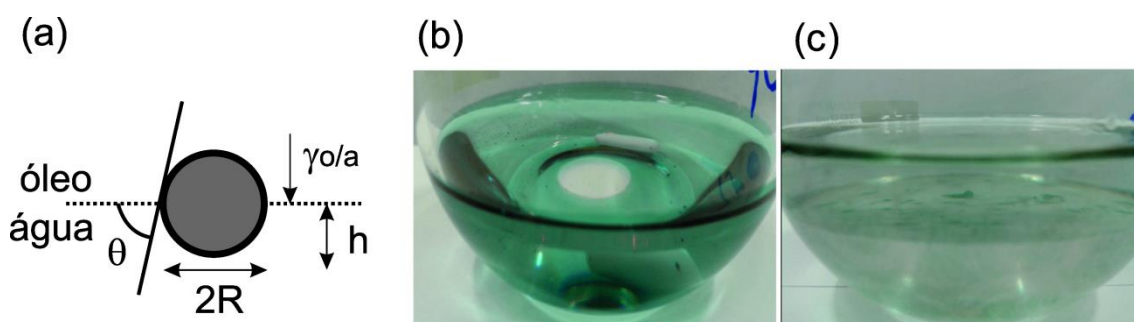


FIGURA 33 – Representação da molhabilidade de uma partícula em sistema óleo/água (a) adaptada de [99]; e filme composto SWNT_{naftaleneto}/PAni antes (b) e após (b) a troca dos solventes.

Também deve ser lembrado que na primeira etapa do procedimento, em que ocorre a polimerização da anilina com formação da polianilina na forma sal esmeraldina, não foi utilizado nenhum solvente aquoso, pois isso acarretaria na agregação dos sais de nanotubo individualizados. Essa é uma abordagem totalmente nova, pois normalmente a polimerização da anilina é realizada em solvente aquoso ácido. Para formação do polímero na forma sal esmeraldina, a utilização de um ácido orgânico (ácido benzenossulfônico) previamente dissolvido no solvente orgânico foi suficiente.

Os espectros de absorção na região do UV-Visível dos filmes compostos sintetizados a partir dos sais de SWNT_{naftaleneto} e SWNT_{intercalação} (Figura 34 (a) e (b)) apresentaram perfis diferentes, mas todos eles com as bandas típicas da polianilina na forma sal esmeraldina: uma banda em torno de 356/374 nm atribuída à transição da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC); uma banda em torno de

444/446 nm e outra banda entre 787 e 830 nm, ambas referentes a transições da BV para a banda polarônica da polianilina. [73] Comparando o espectro dos compósitos sintetizados a partir dos SWNT_{naftaleneto} (Figura 34 (a)) com aqueles obtidos com SWNT_{intercalação} (Figura 34 (b)) e a polianilina pura, o primeiro apresentou menores valores de energia da transição entre a BV e a BC, indicando uma maior contribuição dos nanotubos do sistema naftaleneto nessa transição eletrônica.

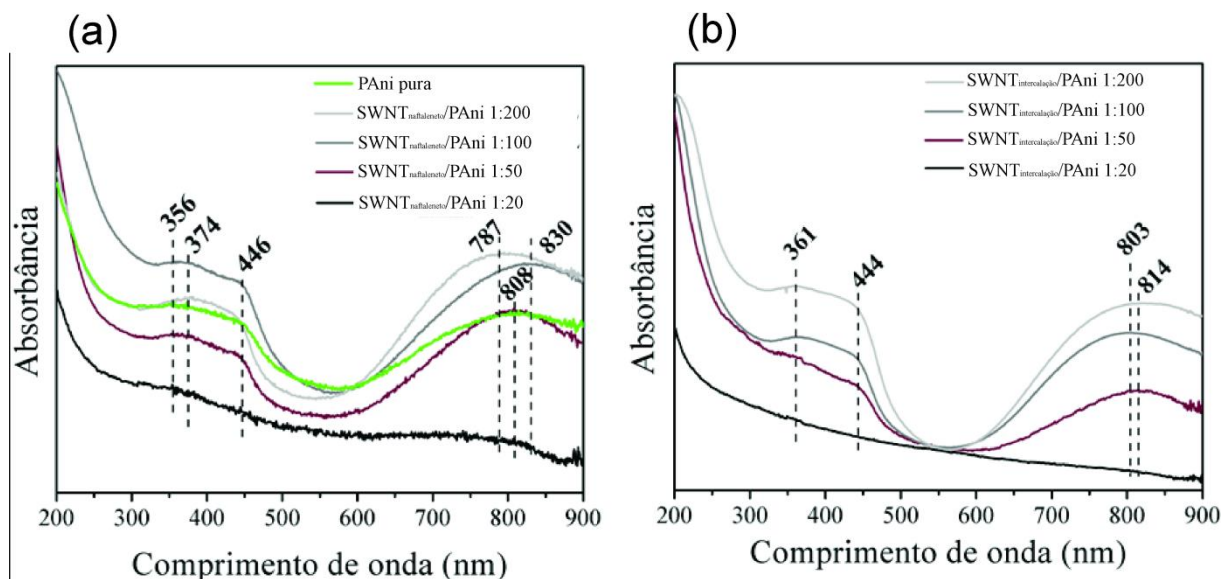


FIGURA 34 – Espectros de absorção na região do UV-Visível dos compósitos SWNT_{naftaleneto}/PANI e PANi pura (a) e compósitos SWNT_{intercalação}/PANI (b).

Também foi detectado um deslocamento na banda em torno de 800 nm para menores valores de energia nos filmes compósitos SWNT_{naftaleneto}/PANI 1:100 (1,49 eV) e SWNT_{intercalação}/PANI 1:200 (1,52 eV). Esse deslocamento está associado com a presença de pôlarons deslocalizados nas cadeias da polianilina, que tornam as cadeias do polímero condutor mais planares e acarreta em um aumento da condutividade eletrônica do polímero. [22] Esse comportamento, previamente observado para elevada razão entre SWNT e anilina do sistema anterior (SWNT/PANI) como também em compósitos entre MWNT e PANi, é observado aqui nos compósitos em que a quantidade de polianilina é alta. Isso pode ser um indício da presença dos nanotubos de carbono bem dispersos na matriz polimérica. Nos compósitos 1:20, as bandas referentes à polianilina são quase imperceptíveis.

A partir dos espectros Raman (Figura 35), foi confirmada a presença da polianilina na forma condutora (sal esmeraldina). Assim como no sistema SWNT/PANI descrito no tópico anterior, o laser vermelho (638 nm) foi utilizado para aquisição dos

espectros, e esse laser é Raman ressonante com a polianilina. Dessa forma, a intensidade das bandas referentes ao polímero é aumentada.

As bandas da polianilina pura (Figura 35 (a) e (b)) sintetizada nesse sistema são praticamente as mesmas observadas no sistema anterior: em 1618 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–C em anéis benzenóides; em 1585 cm^{-1} , referente ao estiramento C=C em anéis quinóides; em 1493 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C=N em anéis quinóides; em 1338 cm^{-1} acompanhada de um ombro em 1316 cm^{-1} , referentes à vibração de estruturas polarônicas deslocalizadas e localizadas; em 1251 cm^{-1} , assinalada ao estiramento C–N^{•+} de unidades benzenóides; em 1166 cm^{-1} , atribuída à deformação de estruturas bipolarônicas; em 873 cm^{-1} relacionada à deformação C–N–C; em 808 cm^{-1} , correspondente à deformação C–H fora do plano; em 648 cm^{-1} , atribuída à vibração do íon sulfato; em 580 cm^{-1} , a qual surge a partir vibração de estruturas reticuladas no polímero; em 423 cm^{-1} , referente à deformação C–C; e em 293 e 202 cm^{-1} , relacionadas à deformação C–N–C. [14, 72, 76, 78]

É claramente observado nos espectros dos filmes compósitos obtidos a partir dos SWNT_{intercalação} na Figura 35 (a) e dos SWNT_{naftaleneto} na Figura 35 (b) que esses apresentaram perfis diferentes quando comparados entre compósitos com diferentes volumes de anilina, como também para diferentes pontos em um mesmo compósito. Os compósitos com proporção 1:20 com ambos os nanotubos de carbono apresentaram bandas típicas de nanotubos de carbono de parede simples, com a presença das bandas RBM, D, G e 2D. No compósito SWNT_{intercalação}/PAni 1:20 da Figura 35 (a), é possível observar a banda em torno de 1169 cm^{-1} , atribuída à vibração de estruturas polarônicas, indicando a presença do polímero, mesmo partindo-se de baixa quantidade de monômero.

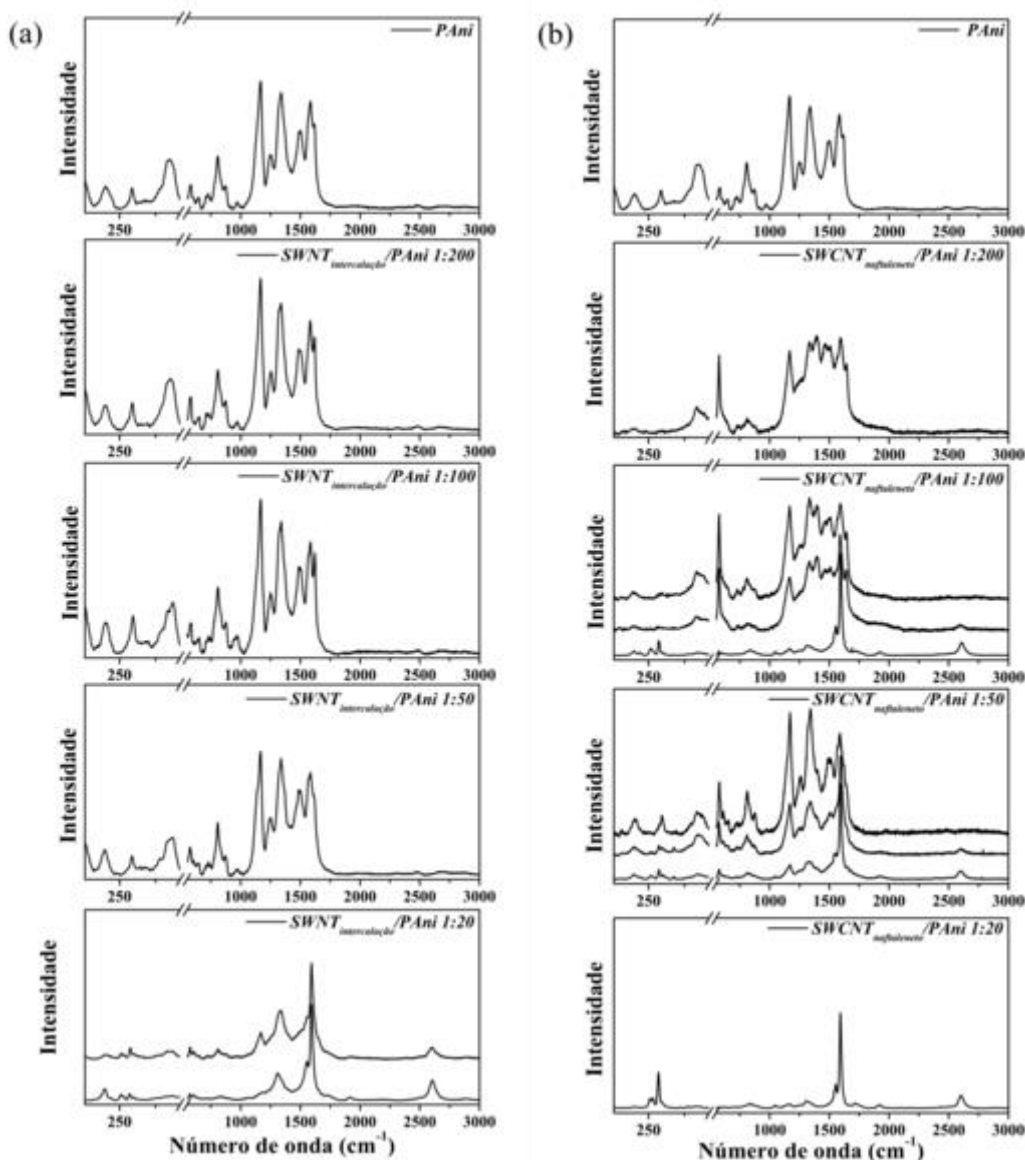


FIGURA 35 – Espectros Raman (638 nm) da polianilina pura e dos compósitos com $\text{SWNT}_{\text{intercalação}}/\text{PAni}$ (a) e $\text{SWCNT}_{\text{naftaleneto}}/\text{PAni}$ (b) com proporção 1:200, 1:100, 1:50 e 1:20.

Todos os outros compósitos obtidos a partir do $\text{SWNT}_{\text{intercalação}}$ apresentaram perfil típico da polianilina na forma sal esmeraldina, enquanto que para os compósitos preparados a partir do $\text{SWCNT}_{\text{naftaleneto}}$ houve uma variação no perfil dos espectros. Alguns compósitos, como o $\text{SWCNT}_{\text{naftaleneto}}/\text{PAni}$ 1:50 e 1:100 (Figura 35 (b)) apresentaram pontos com perfil predominante da contribuição dos SWNT e da polianilina pura, além de pontos com a contribuição de ambos. Alguns aspectos interessantes podem ser observados a partir dos espectros dos diferentes compósitos.

Todos os compósitos (como também a polianilina pura) apresentaram a banda referente à vibração de estruturas reticuladas em 580 cm^{-1} , indicando nesse caso que a presença dos nanotubos de carbono não foi suficiente para impedir a formação

desse tipo de estrutura. Isso pode ser confirmado através das bandas em 1393 e 1640 cm^{-1} , atribuídas ao mesmo modo vibracional e que são mais intensas nos compósitos com proporção 1:100 e 1:200. As bandas relacionadas à polianilina com estrutura pseudo-ortorrômbica em 293 e 202 cm^{-1} são observadas em todos os compósitos, mesmo em baixa intensidade para alguns materiais, indicando que a estrutura da polianilina na presença dos SWNT é preservada. A influência da presença dos SWNT na estrutura da polianilina também foi observada através do deslocamento da banda em 1166 cm^{-1} referente à vibração de estruturas bipolarônicas na polianilina pura para 1170 cm^{-1} atribuída à vibração de estruturas polarônicas. A presença desse tipo de portador de carga na estrutura da polianilina indica um polímero com maior condutividade eletrônica, uma vez que as cadeias dos polímeros são mais planares. Há um deslocamento da banda em 423 cm^{-1} na polianilina pura para 416 cm^{-1} em todos os filmes compósitos. Esse deslocamento indica um menor ângulo de torção entre os anéis aromáticos da polianilina. [14, 76]

A discussão a respeito das bandas em 1316 e 1338 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais de pôlarons localizados e deslocalizados é comprometida, pois a banda D dos nanotubos de carbono está localizada na mesma região.

Através das micrografias obtidas por MEV dos compósitos preparados a partir das soluções de sais de nanotubos (Figuras 36 e 37) é possível estabelecer uma correlação entre o volume de anilina adicionado para formação do polímero e a morfologia do filme compósito. Nos compósitos com baixo volume de anilina (Figura 36 e 37 (a)-(e)), a presença de aglomerados de nanotubos de carbono como também pequenos “flocos” de polianilina podem ser observados. Nos compósitos com proporção 1:50 (Figura 36 e 37 (b)-(f)) a formação desses nanoflocos de polianilina começa a se tornar mais pronunciada e a presença de nanotubos de carbono é imperceptível.

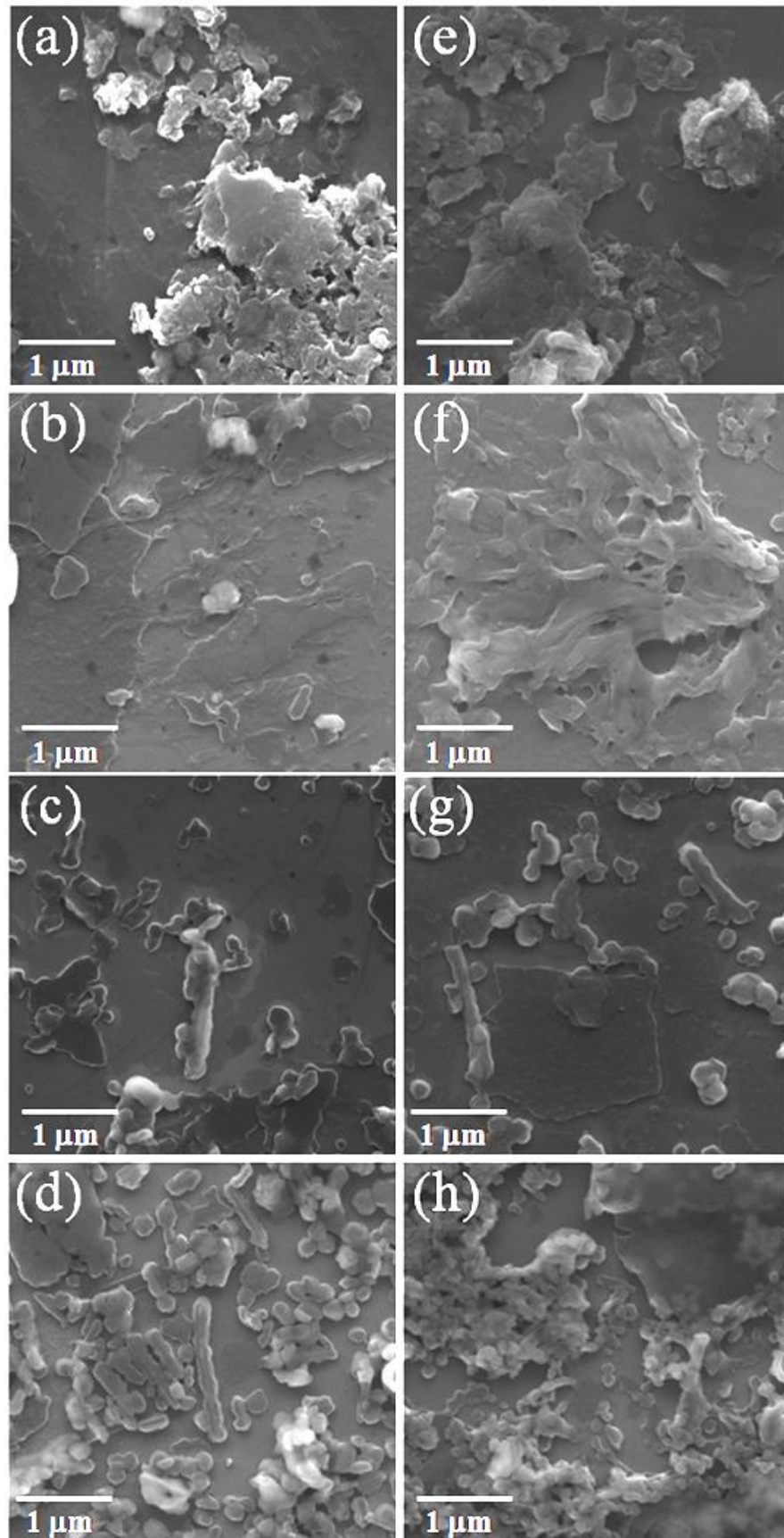


FIGURA 36 – Imagens de MEV dos filmes compósitos $\text{SWNT}_{\text{intercalação}}/\text{PAni}$ (a-d) e $\text{SWNT}_{\text{naftaleneto}}/\text{PAni}$ (e-h) com proporção 1:20, 1:50, 1:100 e 1:200. Magnificação de $1\ \mu\text{m}$.

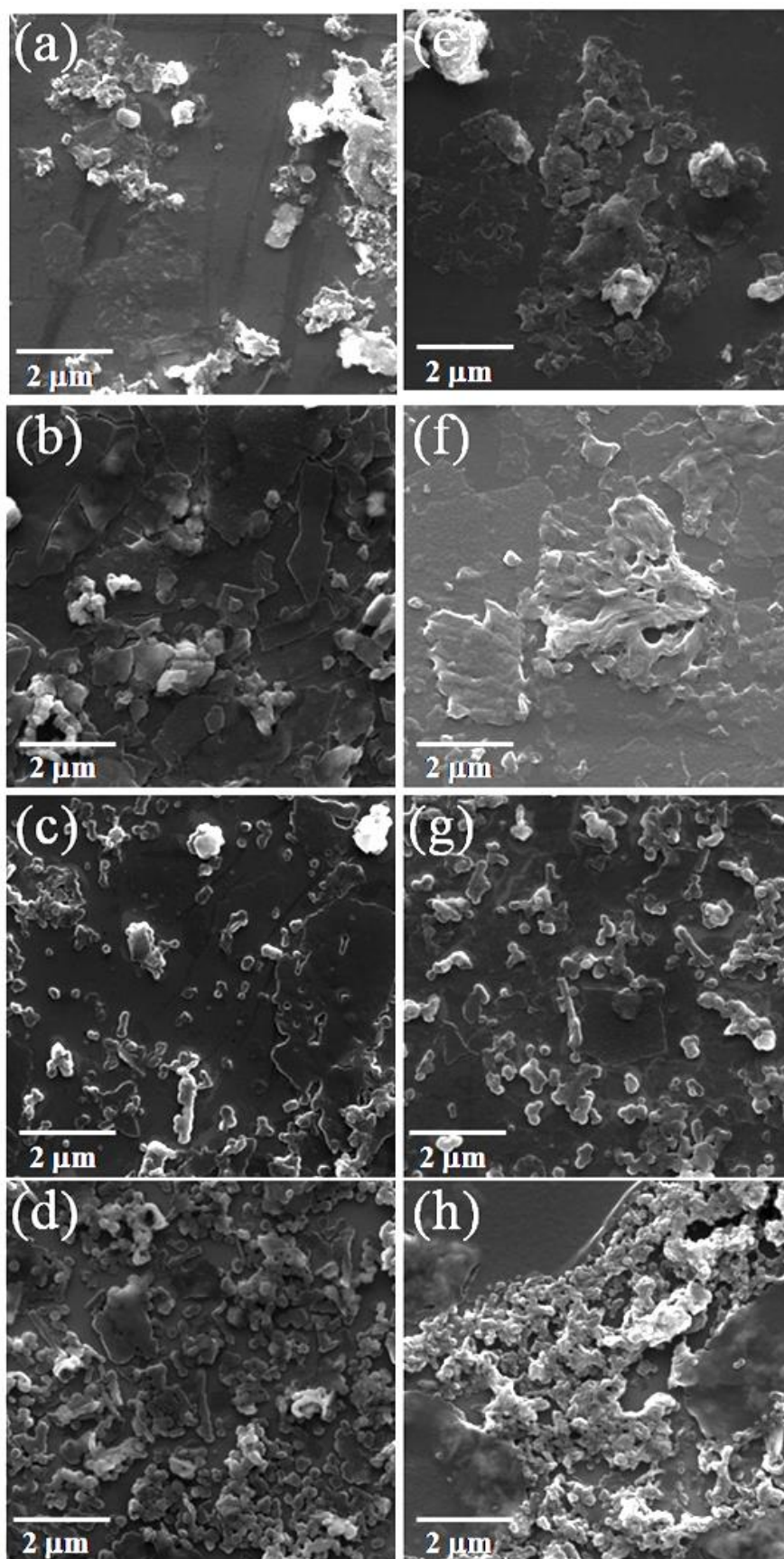


FIGURA 37 – Imagens de MEV dos filmes compósitos SWNT_{intercalação}/PAni (a-d) e SWNT_{naftaleneto}/PAni (e-h) com proporção 1:20, 1:50, 1:100 e 1:200. Magnificação de 2 μm.

Nos compósitos com proporção 1:100 e 1:200 (Figura 36 e 37 (c)-(g) e (d)-(h)) a formação dos nanoflocos é acompanhada pela formação de polímero com outras morfologias. A morfologia do filme de polianilina pura na Figura 38 (a) e (b) é muito semelhante à dos compósitos com proporção 1:50.

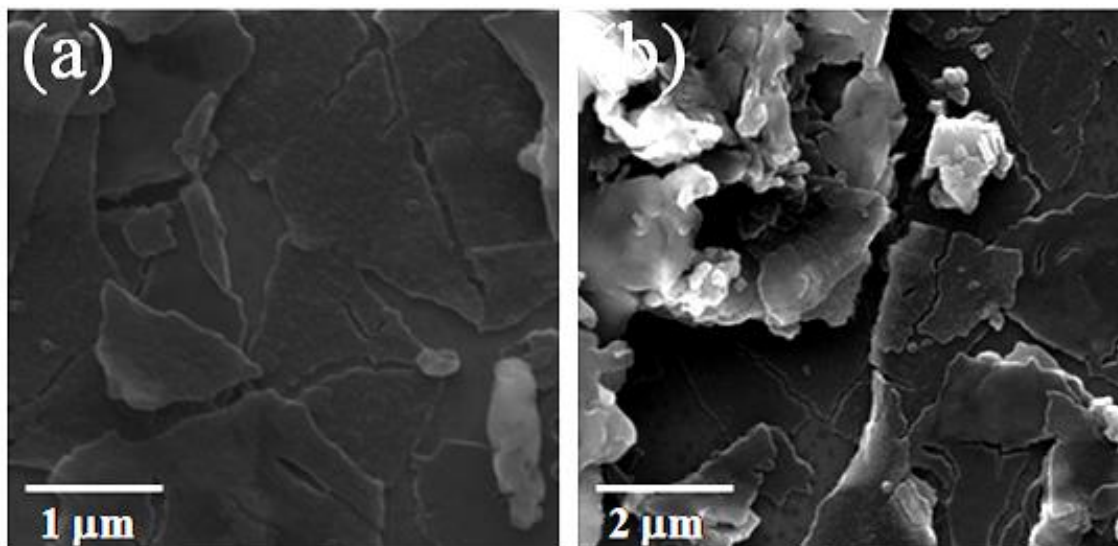


FIGURA 38 – Imagens de MEV do filme de polianilina pura.

A formação dos nanoflocos de polianilina pode ocorrer uma vez que a superfície de vidro serve como suporte para a estabilização do polímero condutor. A razão pela qual ocorre a formação exclusiva de nanoflocos de polianilina nos compósitos com baixo volume de anilina pode ser atribuída uma vez que a quantidade de polímero formado não é suficiente para saturar a superfície do balão. Quando o volume de monômero é aumentado, a quantidade de polímero estabilizado na parede do balão de reação alcança um nível máximo e a polianilina começa a estabilizar livre da superfície de vidro. Esse mecanismo pode ser associado a um processo de nucleação heterogênea.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução dos nanocompósitos entre SWNT_{intercalação}/PAni são apresentadas na Figura 39 (a)-(d) e entre SWNT_{naftaleneto}/PAni na Figura 40 (a)-(d). Nas imagens em baixa magnificação nas Figuras 39 e 40 (a) para os compósitos SWNT_{intercalação}/PAni e SWNT_{naftaleneto}/PAni é possível observar a presença da polianilina. Ademais, algumas regiões apresentam pontos mais escuros que provavelmente são resíduos de catalisador dos nanotubos de carbono. As imagens em alta magnificação mostram a presença dos SWNT distribuídos em direções aleatórias na forma de pequenos feixes

de 2 a 5 nm em meio à massa de polianilina, conforme indicado pelas setas em vermelho nas imagens de maior magnificação. A dimensão desses feixes de SWNT corresponde a um número de nanotubos de carbono de no máximo 5 tubos. Nos compósitos com maior volume de anilina, não foi possível detectar a presença dos nanotubos, pois a quantidade de polímero formado nesses materiais é alta.

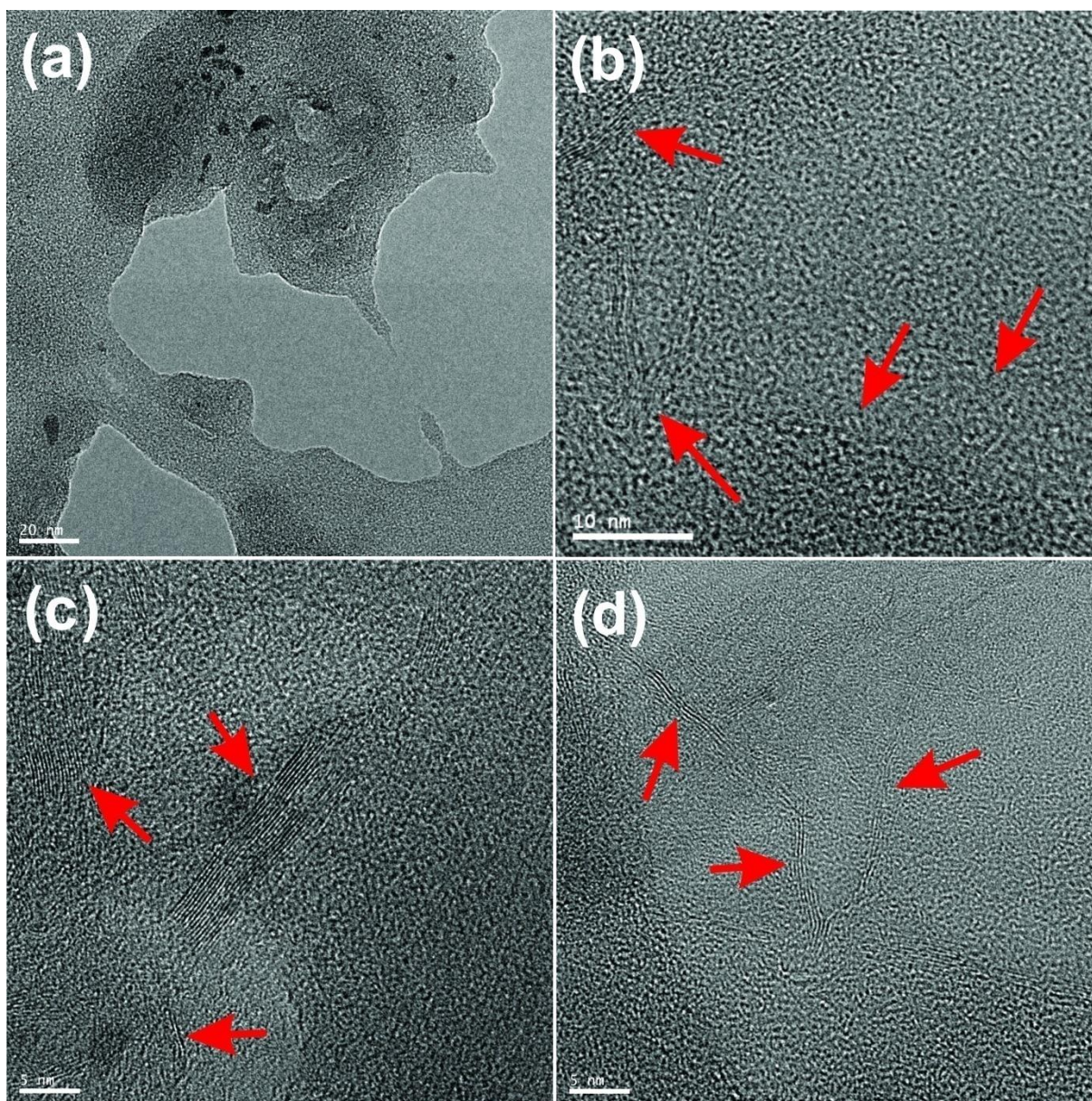


FIGURA 39 – Imagens de MET-AR do filme compósito SWNT_{intercalação}/PAni 1:20 em diferentes regiões com escala de 20 (a), 10 (b) e 5 nm (c-d).

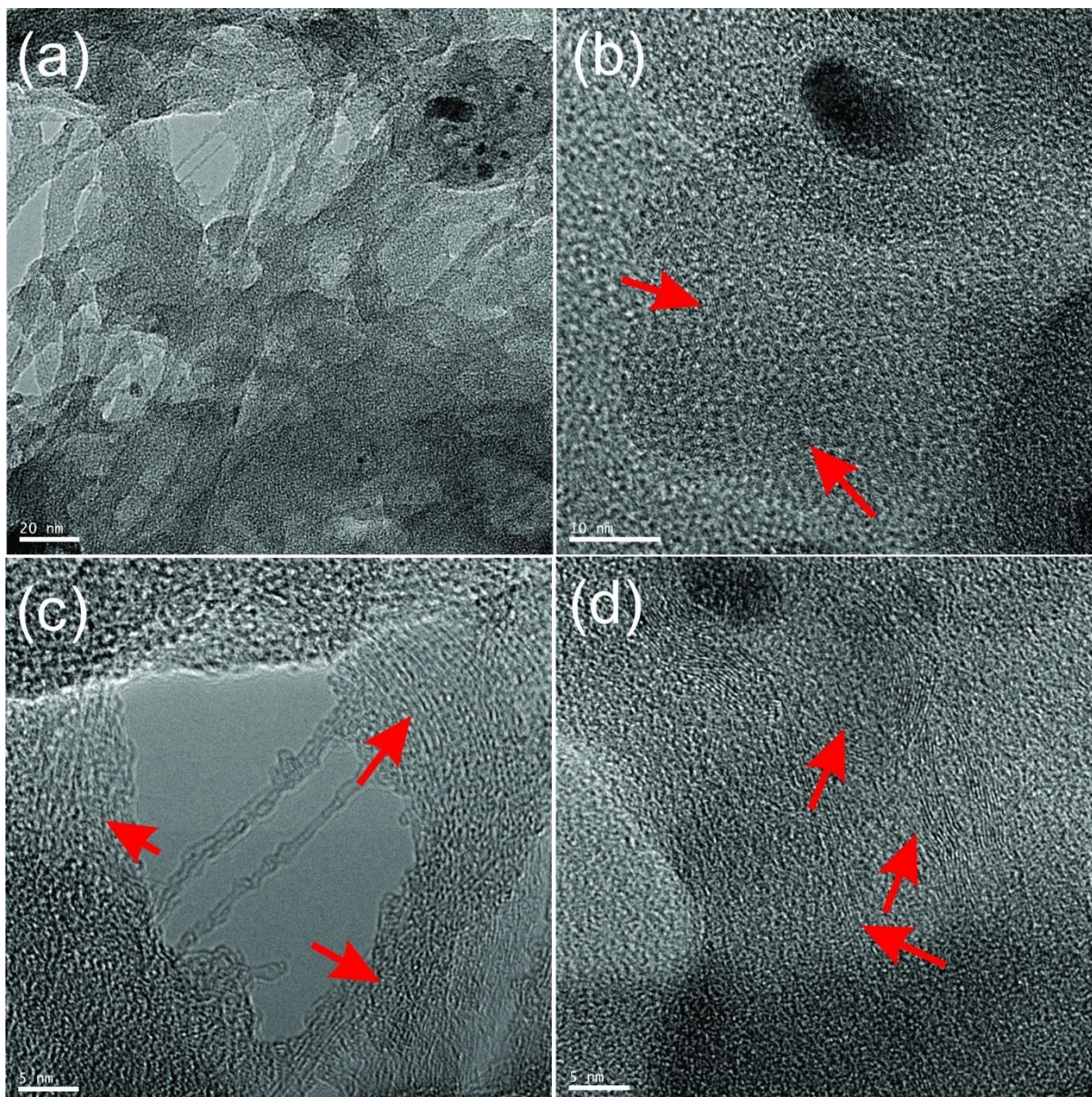


FIGURA 40 – Imagens de MET-AR do filme composto SWNT_{naftaleneto}/PAni 1:20 em diferentes regiões com escala de 20 (a), 10 (b) e 5 nm (c-d).

Os voltamogramas de todos os filmes compostos e da polianilina pura são apresentados na Figura 41 (a) referentes aos compostos SWNT_{intercalação}/PAni e na Figura 41 (b) referentes aos compostos SWNT_{naftaleneto}/PAni. Nenhuma informação diferente daquela observada para os filmes compostos SWNT/PAni abordado no tópico anterior foi observada, sendo que os voltamogramas apresentados aqui mostram perfil característico das conversões entre os estados de oxidação da polianilina, com picos anódicos em torno de 0,2 V referentes à oxidação da forma totalmente reduzida da polianilina leucoesmeraldina à forma esmeraldina, sendo a última a forma condutora da polianilina; e em torno de 0,84 V assinalado a conversão

da forma esmeraldina à pernigranilina [14, 82], indicando assim a presença de um polímero eletroativo. Também foi detectada a presença dos picos referentes à formação de estruturas orto-acopladas e de produtos de degradação da polianilina resultantes da oxidação do polímero da forma pernigranilina em meio aquoso. [81-82]

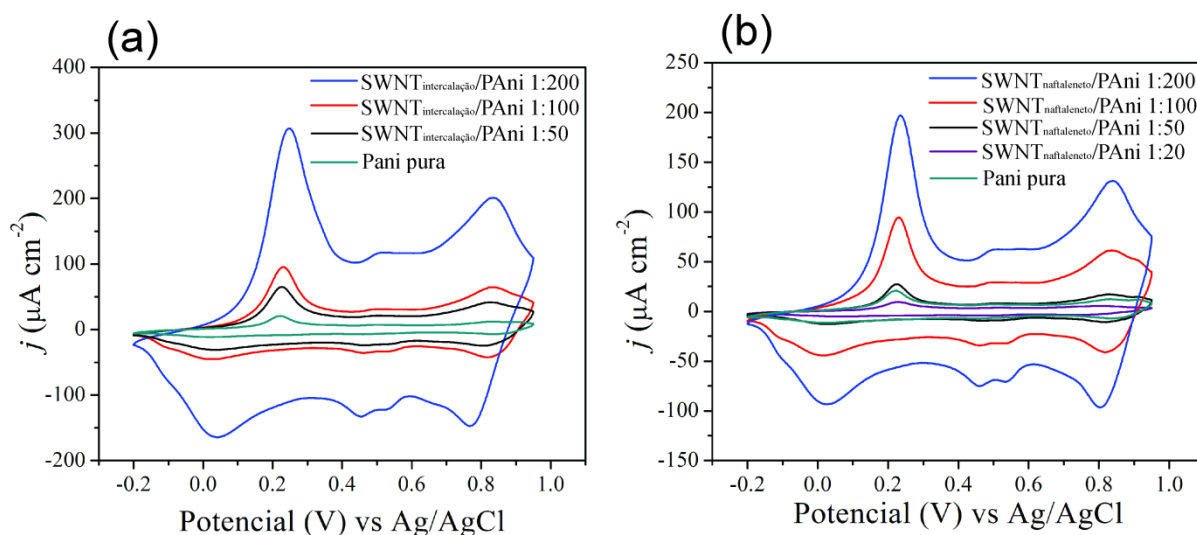


FIGURA 41 – Voltamogramas dos filmes compósitos SWNT_{intercalação}/PAni (a) e SWNT_{naftaleneto}/PAni (b) na faixa de potencial de -0,2 a 0,95 V com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

O comportamento capacitivo dos filmes compósitos foi avaliado a partir das medidas de carga e descarga desses materiais e os valores de capacitância específica volumétrica foram calculados utilizando a equação (2).

Os valores de C_v dos filmes compósitos e do filme de polianilina pura para o segundo ciclo de carga e descarga são apresentados na Figura 42 (a) e Tabela 4, sendo iguais a 231,4, 214,5 e 172,8 F cm⁻³ para os compósitos SWNT_{intercalação}/PAni 1:200, 1:100 e 1:50; 187,3, 63,8, e 31,4 F cm⁻³ para os compósitos SWNT_{naftaleneto}/PAni 1:200, 1:100 e 1:50; e 63,0 F cm⁻³ para o filme de polianilina pura. Os compósitos com maior valor de C_v foram aqueles com maior volume de anilina. Esse resultado é interessante e contrário ao observado para o sistema SWNT/PAni apresentado no tópico anterior, em que foi detectado uma diminuição no valor de C_v com o aumento no volume de anilina resultante da obstrução dos poros do compósito com o excesso de polímero formado. Ademais, a presença da polianilina com morfologia fibrilar nos compósitos com maior volume de anilina pode ser determinante para o aumento da C_v , pois a difusão dos íons é menor através dos flocos de polianilina formados nos compósitos com baixo volume de anilina.

TABELA 4 – VALORES DE CV E ESPESSURA PARA OS COMPÓSITOS SWNT_{INTERCALAÇÃO}/PANI, SWNT_{NAFTALENETO}/PANI E PANI PURA.

Amostra	Cv (F cm ⁻³)	Espessura (nm)
SWNT_{intercalação}/PANI 1:200	231,4	360,5 ± 61,7
SWNT_{intercalação}/PANI 1:100	214,5	244,1 ± 22,8
SWNT_{intercalação}/PANI 1:50	172,8	70,9 ± 18,7
SWNT_{naftaleneto}/PANI 1:200	187,3	215,2 ± 37,1
SWNT_{naftaleneto}/PANI 1:100	63,8	198,9 ± 34,7
SWNT_{naftaleneto}/PANI 1:50	31,4	109,8 ± 14,4
PANI pura	63	52,5 ± 6,7

Ao comparar os melhores resultados de Cv obtidos nos compósitos 1:200, o filme compósito preparado SWNT_{intercalação} apresentou um maior valor de Cv. Esse resultado pode ser associado aos resultados obtidos por espectroscopia Raman dos nanotubos preparados com SWNT_{intercalação} e SWNT_{naftaleneto} apresentado na Figura 32 (a). Conforme observado anteriormente, o espectro Raman da amostra de SWNT_{intercalação} apresentou a banda D com intensidade relativa maior que a da amostra de SWNT_{naftaleneto}. A banda D está associada com a presença de defeitos e de grupos oxidados na superfície dos nanotubos de carbono. Embora a presença dos grupos oxidados na estrutura dos nanotubos de carbono comprometa o transporte eletrônico através desse material, esses contribuem positivamente para o aumento do comportamento capacitivo, pois atuam como pseudocapacitores na superfície dos nanotubos. [88] Dessa forma, o aumento no valor de Cv pode ser associado à contribuição dos grupos oxidados presentes na superfície dos SWNT_{intercalação}.

Comparando os valores de Cv obtidos para os compósitos sintetizados com os sais de SWNT preparados pelo método de transferência de carga com o compósito SWNT do tópico anterior, houve um incremento pequeno no armazenamento de energia, indicando que a individualização dos nanotubos de carbono não foi suficiente para aumentar consideravelmente o comportamento capacitivo do material.

A estabilidade desses filmes compósitos frente a 400 ciclos de carga e descarga foi avaliada e os resultados são apresentados na Figura 42 (b) para os compósitos com SWNT_{intercalação} e na Figura 42 (c) para os compósitos com SWNT_{naftaleneto}. A manutenção da Cv dos compósitos SWNT_{intercalação} foi de 63,8, 71,7 e 69,7 % para 1:200, 1:100 e 1:50, enquanto que para os compósitos SWNT_{naftaleneto}

os valores foram de 92,3, 82,6 e 68,8 % para 1:200, 1:100 e 1:50. O filme compósito de polianilina pura manteve a capacitância específica volumétrica em 87,8 % após os 400 ciclos de carga e descarga.

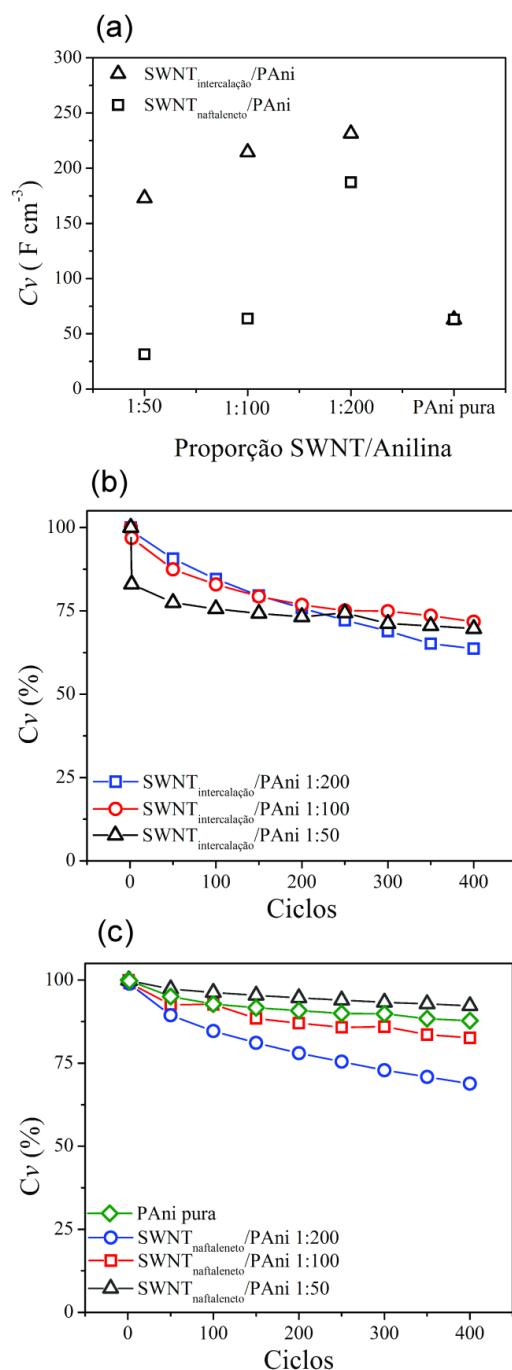


FIGURA 42 – Valores de C_v (F cm⁻³) para todos os compósitos (a) e estabilidade frente a 400 ciclos de carga e descarga para os filmes compósitos SWNT^{intercalação}/PANi (b) e SWNT^{naftaleneto}/PANi e polianilina pura (c).

Os compósitos com SWNT^{naftaleneto} apresentaram maior estabilidade frente aos nanotubos obtidos pelo método de intercalação. Novamente a espectroscopia Raman

contribui para o entendimento desse efeito, pois o espectro da amostra de SWNT_{naftaleneto} apresentou uma intensidade relativa da banda D baixa, o que indica um menor número de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono. Dessa forma, os nanotubos de carbono contribuem para manter a estabilidade da polianilina, além de transportar mais facilmente elétrons.

Ao fazer um comparativo entre os compósitos com diferentes volumes de anilina, aqueles com menor quantidade de monômero foram os que apresentaram melhores valores de estabilidade frente aos ciclos de carga e descarga, indicando que uma menor quantidade de polímero formado resulta em uma maior interação da polianilina com os nanotubos de carbono.

A resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos filmes compósitos com SWNT_{intercalação} (Figura 43 (a)) e SWNT_{naftaleneto} (Figura 43 (b)) foi avaliada utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O mesmo circuito equivalente utilizado para os compósitos entre SWNT/PAni estudo no tópico anterior foi aplicado para esses compósitos.

Na região de alta frequência na curva de Nyquist foi observado um arco ao invés de um semicírculo, indicando que os compósitos preparados apresentam baixa resistência ao transporte de elétrons. Os valores de R_{ct} para os compósitos SWNT_{intercalação}/PAni 1:200, 1:100 e 1:50 de anilina foram 5,1, 3,6 e 1,4 Ω e para os compósitos SWNT_{naftaleneto}/PAni 1:200, 1:100 e 1:50 de anilina foram 1,3, 1,9 e 3,0 Ω . O filme de polianilina puro apresentou resistência à transferência de carga de 6,4 Ω , valor esse maior que o encontrado para todos os compósitos, indicando que a presença dos nanotubos de carbono dispersos na matriz polimérica contribui no transporte eletrônico no material.

Os valores de R_{ct} dos compósitos sintetizados a partir dos sais de nanotubos de carbono em relação ao volume de anilina se contrapõem. Os filmes compósitos SWNT_{intercalação}/PAni apresenta comportamento semelhante ao sistema SWNT/PAni apresentado no tópico anterior, onde o aumento na razão SWNT/anilina resulta em menor valor de R_{ct} , conforme observado para o compósito SWNT_{intercalação}/PAni 1:50 (1,4 Ω). Esse efeito é resultante de uma maior interação entre a polianilina formada e o nanotubo de carbono. No compósito 1:200 a R_{ct} é próxima ao valor encontrado para a polianilina, indicando um comportamento de resistência ao transporte eletrônico semelhante ao do polímero puro, que pode ser atribuído ao excesso de polímero produzido. Os filmes compósitos SWNT_{naftaleneto}/PAni apresentaram comportamento

contrário ao anterior, com aumento da R_{ct} com o aumento da razão SWNT/anilina. Uma explicação para esse efeito é uma maior dispersão dos nanotubos de carbono quanto maior o volume de anilina.

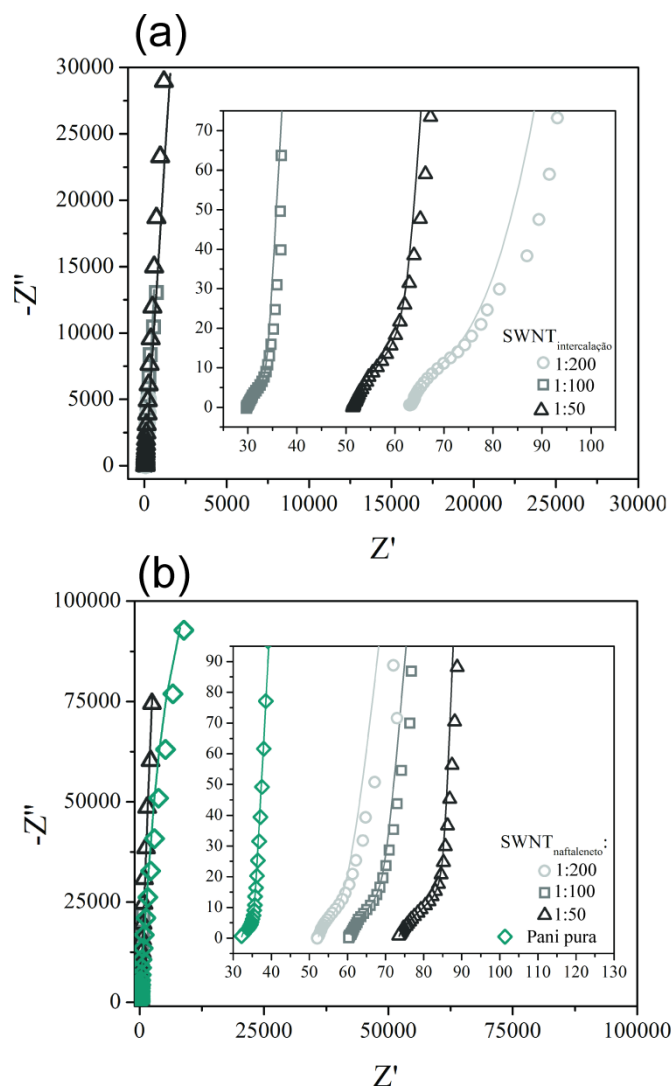


FIGURA 43 – Curvas de Nyquist para os filmes compostos SWNT_{intercalação}/PAni (a) e SWNT_{naftaleneto}/PAni e polianilina pura (b).

Houve uma diminuição nos valores de R_{ct} dos compostos sintetizados a partir dos dois SWNT sintetizados pelos métodos apresentados aqui (exceto o composto SWNT_{intercalação}/PAni 1:200) em relação aos compostos sintetizados com o SWNT apresentados no tópico anterior. Esse resultado mostra que, embora a individualização dos SWNT não tenha contribuído muito no comportamento capacitivo da polianilina, esse procedimento melhorou o transporte eletrônico na matriz polimérica.

4.3 NANOCOMPÓSITOS ENTRE GRAFENO E POLIANILINA

Como descrito na parte introdutória, nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR) desenvolveu um método que envolve a síntese química de grafeno a partir de um monômero extremamente simples (benzeno).^[35] A interface entre dois líquidos imiscíveis com tensão interfacial elevada (no presente caso benzeno e água) é a peça fundamental para estabilização das folhas de grafeno formado nas etapas iniciais antes de sua precipitação e também para permitir que mais monômero seja inserido nessas estruturas. Ademais, a interface entre os dois líquidos permite que filmes finos e transparentes de grafeno sejam preparados. Assim, o objetivo dessa etapa do trabalho foi desenvolver um método para sintetizar um filme composto entre grafeno e polianilina em uma única etapa de síntese, em que ambos os componentes (polímero e grafeno) são sintetizados concomitantemente a partir de seus monômeros (benzeno e anilina). Após a síntese, as propriedades eletrônicas, vibracionais, morfológicas e capacitivas desses compósitos foram avaliadas. A Figura 44 resume de forma bem simples o objetivo principal abordado nesse tópico.

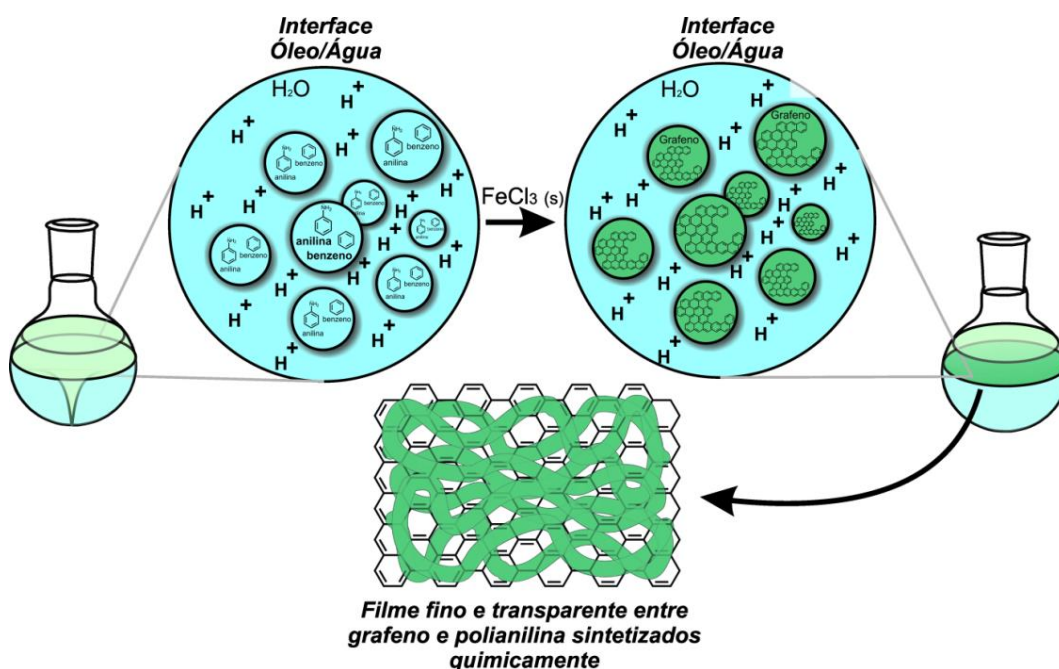


FIGURA 44 – Representação esquemática dos objetivos da síntese entre grafeno e polianilina pelo método interfacial.

A formação da polianilina pelo método químico pode ser explicada por dois mecanismos diferentes, sendo um deles o mecanismo clássico (Figura 45 (a)) e o

outro um mecanismo mais recente (Figura 45 (b)), suportado por dados espectroscópicos. No método clássico, a polimerização é explicada a partir de reações de substituição eletrofílicas sucessivas. Em uma primeira etapa, os monômeros passam por um período de indução, no qual ocorre a oxidação da anilina e formação de dímeros e oligômeros. Em uma etapa posterior, essas moléculas sofrem o ataque de outras moléculas de monômeros na posição *para*, e através de etapas sucessivas ocorre a propagação das cadeias poliméricas. ^[101] Todavia, esse mecanismo não é muito claro em diversos pontos, como o efeito do pH na taxa de polimerização, além da preferência pela posição *para* no acoplamento de novos monômeros, já que o acoplamento *orto* também é possível.

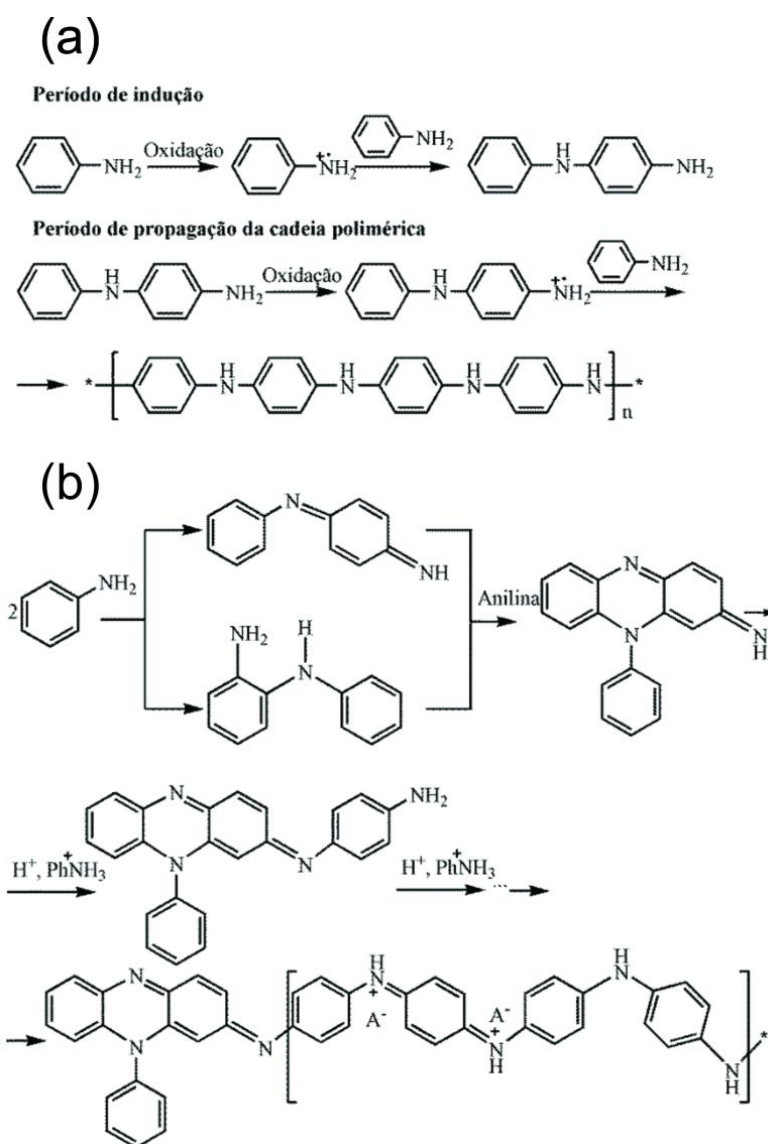


FIGURA 45 – Mecanismos para a formação da polianilina pelo método clássico (a) e moderno.
FONTE: Adaptado pelo autor de ^[101].

Nos últimos anos, diversos estudos têm provado, principalmente por técnicas espectroscópicas, que no período de indução ocorre a formação de estruturas ciclizadas do tipo fenazina, as quais são capazes de estabilizar o acoplamento entre espécies protonadas e permitir a propagação das cadeias poliméricas com acoplamento na posição *para* do anel aromático da anilina ^[101-103]

A síntese de grafeno na forma de filmes finos a partir do benzeno utilizando a interface de dois líquidos imiscíveis é um assunto extremamente recente. Os resultados desenvolvidos no nosso grupo descrevem a síntese de grafeno pelo método químico a partir do poliparafenileno (PPP) obtido previamente através da dispersão do FeCl₃ anidro em benzeno utilizando banho de ultrassom como fonte de energia para formação do polímero. ^[35, 104] O processo ocorreu através do preparo dessa dispersão, adição da mesma ao sistema interfacial e, posteriormente, remoção do filme estabilizado na interface dos líquidos imiscíveis. O mecanismo para formação do grafeno foi explicado através da incorporação de novas unidades de benzeno às cadeias de PPP por polimerização catiônica oxidativa, na qual o FeCl₃ age como oxidante e catalisador, e reações de acoplamento entre anéis aromáticos (Reação de Scholl) ocorrem para a formação da estrutura sp². A Figura 46 apresenta o mecanismo proposto para a formação do grafeno a partir do benzeno.

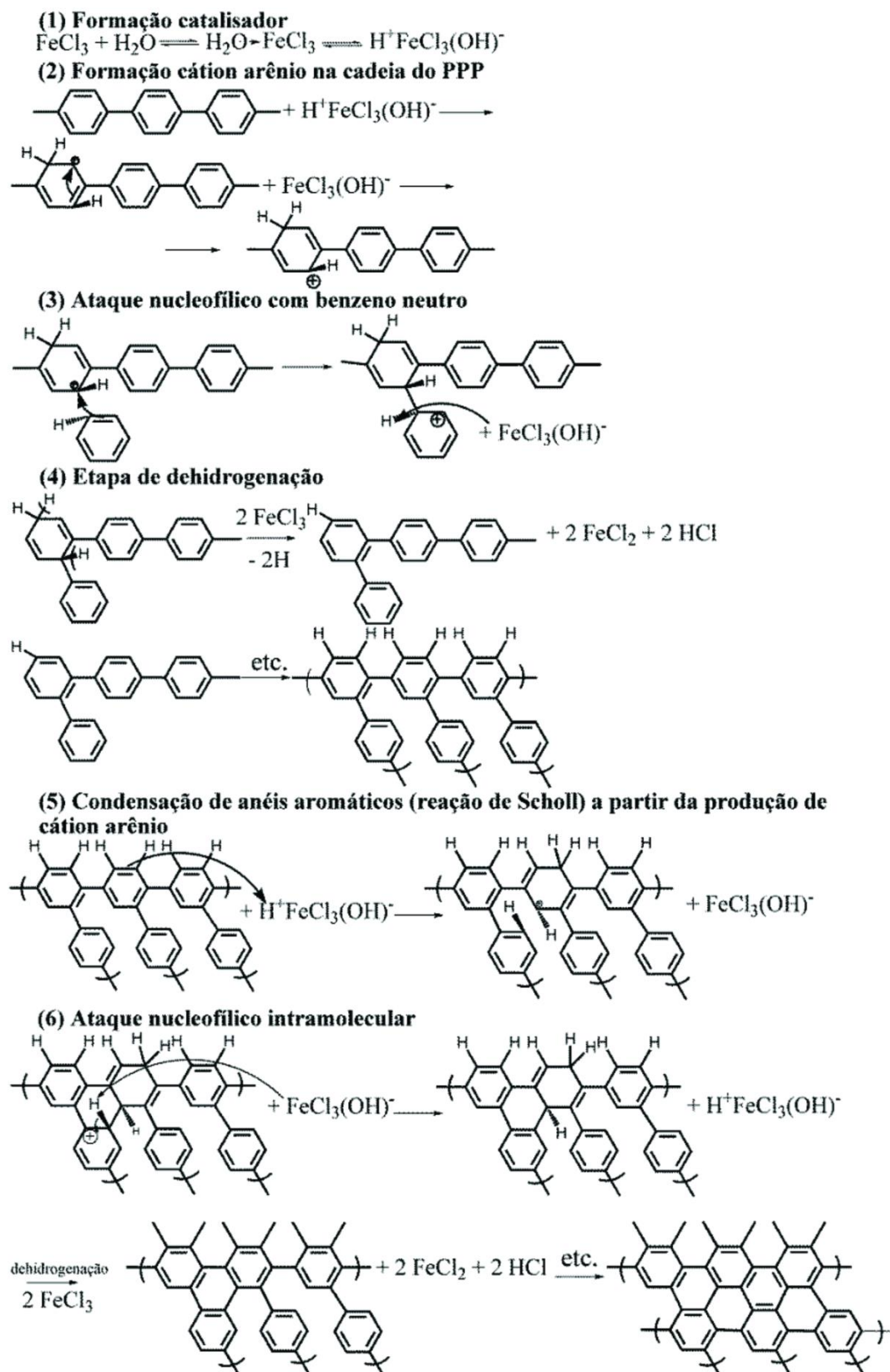


FIGURA 46 – Mecanismo proposto para a formação do grafeno a partir do benzeno.

FONTE: Modificado pelo autor de [35, 104]

Como esse processo envolve grande excesso de FeCl_3 anidro, o produto final é obtido incorporado com uma grande quantidade de compostos de ferro (óxidos, hidróxidos), tendo sido necessário desenvolver um procedimento para sua remoção. As imagens de MEV das amostras de grafeno antes e após o processo de remoção das espécies de ferro podem ser observadas na Figura 47. A partir da Figura 47 (a) e (b) é possível detectar que antes do processo de remoção das espécies de ferro há a presença de diversas partículas (pontos brancos), algumas delas em formato de cubos ou pirâmides. Mesmo em meio a uma grande quantidade de espécies de óxido de ferro é possível observar a presença de folhas de grafeno, com algumas dobras em sua estrutura. Após a reação com ditionito de sódio houve uma diminuição na quantidade dessas partículas (Figura 47 (c) e (d)), embora ainda seja possível observar a presença de algumas delas. Na Figura 47 (c) as linhas em vermelho demarcam a estrutura da folha de grafeno e na imagem com maior magnificação (Figura 47 (d)) é possível observar os limites laterais dessas folhas. Em algumas regiões do filme de grafeno puro, após o procedimento de remoção das espécies de ferro, folhas com morfologia semelhante a folhas amassadas são claramente observadas. A ideia desse método de remoção de óxidos de ferro é promover, em um primeiro estágio, a adsorção do agente complexante (oxalato) à superfície do óxido metálico (Fe^{3+}), seguido da redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} pela espécie radicalar SO_2^- resultante da fissão do íon ditionito. Então, este complexo Fe^{2+} -oxalato, que em um primeiro momento ainda está adsorvido à superfície do óxido metálico, é transferido rapidamente para solução. [67]

Conforme observado nas imagens de MEV das amostras de grafeno após o processo de remoção das espécies de ferro na Figura 47 (c) – (e), as folhas de grafeno são empilhadas umas sobre as outras sem qualquer tipo de organização. Essa morfologia do filme de grafeno é esperada, uma vez que o material foi removido diretamente da interface dos líquidos sobre o substrato. [61] Ademais, esse grafeno é produto da síntese química a partir de um monômero extremamente simples, que não permite qualquer tipo de controle tanto no tamanho das folhas quanto na disposição espacial das mesmas.

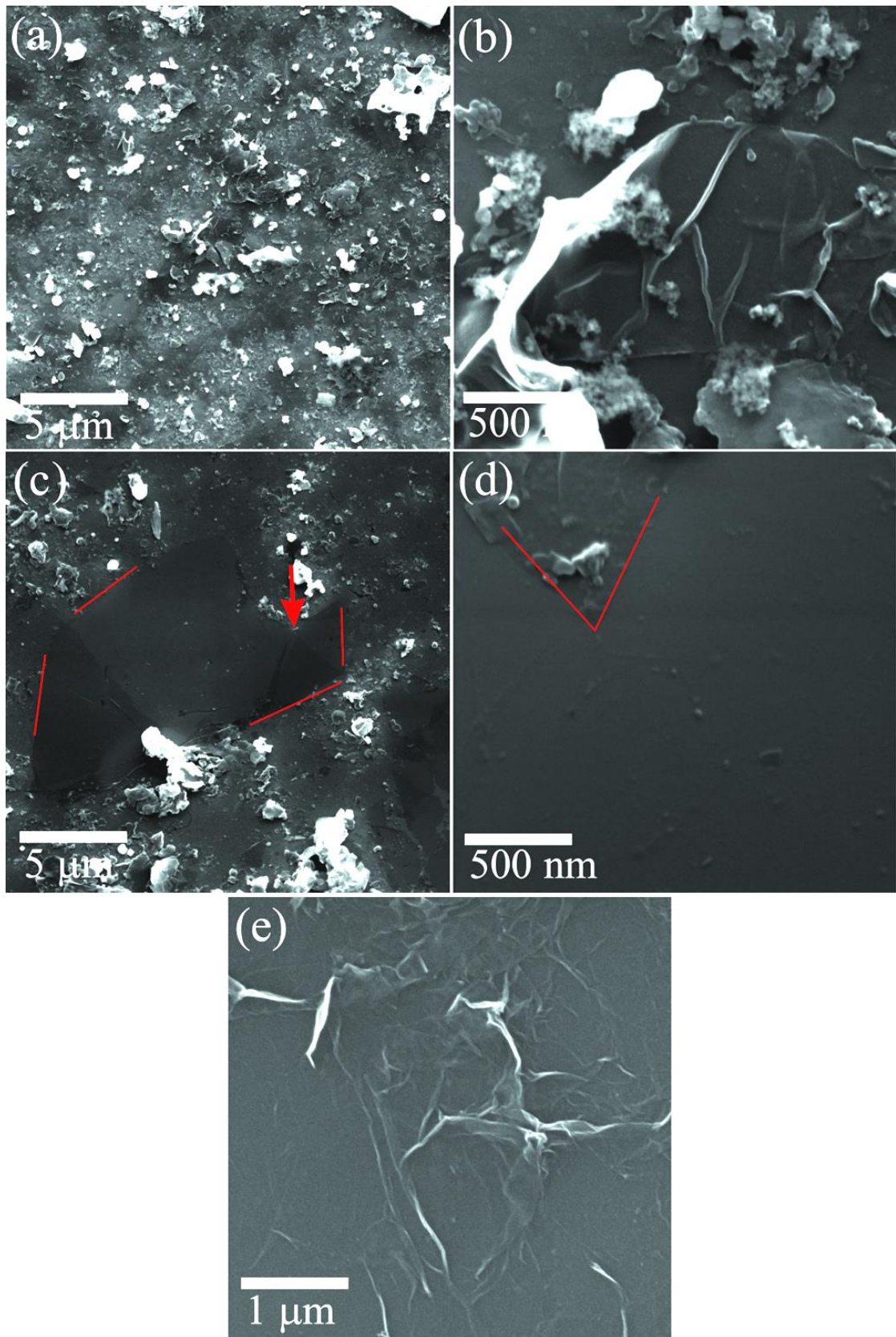


FIGURA 47 – Imagens de MEV das amostras de grafeno puro antes (a)-(b) e após (c)-(e) a remoção das espécies de ferro.

Os pontos brancos com formatos definidos, atribuídos como sendo as partículas de óxido de ferro (Figura 48 (a)-(b)) foram investigados a partir da técnica de energia dispersiva de raios X (EDX ou EDS) utilizando um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. A Figura 48 (a) mostra a região selecionada para aquisição dos espectros elementares, e as Figuras 48 (b) e (c) são os espectros referentes aos pontos indicados pelas setas branca e vermelha.

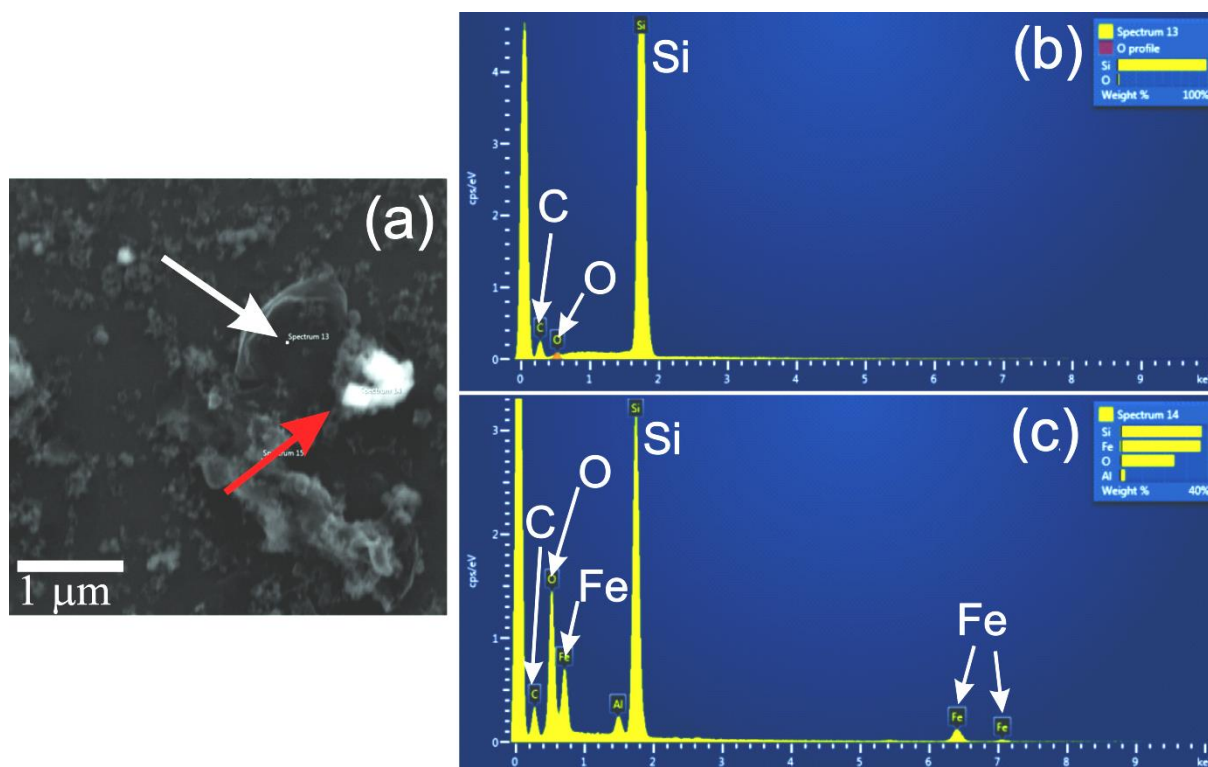


FIGURA 48 – Imagens de MEV da amostra de grafeno puro sem tratamento com ditionito de sódio (a) e espectros obtidos por EDS referentes às regiões apontadas pelas setas branca (b) e vermelha (c).

É possível observar a partir do espectro da Figura 48 (b), referente ao ponto indicado pela seta branca que mostra diversas folhas de grafeno empilhadas, que há apenas a contribuição de espécies de carbono e oxigênio, além de um forte sinal de silício atribuído ao substrato no qual o filme foi depositado. Todavia, o espectro da Figura 48 (c), referente ao ponto branco com formato de cubo indicado pela seta vermelha, mostra uma elevada contribuição de espécies de ferro e também de oxigênio, confirmando que esses podem ser atribuídos a espécies de óxido de ferro.

A técnica de difratometria de raios X dos filmes de grafeno sobre substrato de vidro antes e após o procedimento de remoção das espécies de ferro foi aplicada com

a finalidade de avaliar o quão efetivo é esse método, e os difratogramas são apresentados na Figura 49.

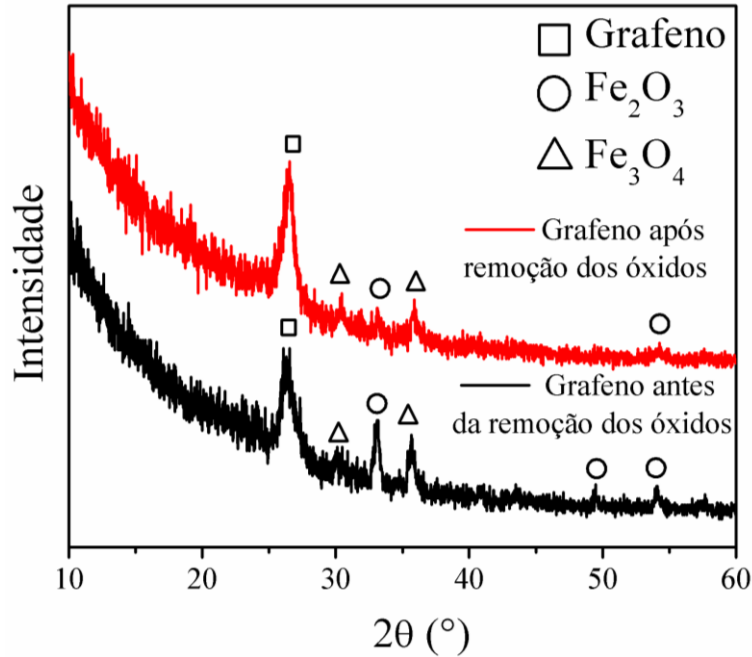


FIGURA 49 – Difratogramas de raios-X dos filmes de grafeno sintetizado quimicamente antes e após processo de remoção de óxidos.

Os valores das distâncias entre os planos atômicos (d) foram calculados a partir da equação de Bragg (3)

$$d = \frac{\lambda}{2 \times \sin \theta} \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente com valor de 1,5418 angstrom; e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

O difratograma do filme de grafeno antes do processo de remoção dos óxidos apresenta diversos picos, com valor de d igual a 3,39 Å atribuído ao plano (002) resultante do empilhamento de algumas folhas de grafeno [105-106], além dos picos com d igual a 2,94 e 2,52 Å atribuídos aos planos (220) e (311) da magnetita (Fe_3O_4) com estrutura cúbica de face centrada, e os picos com d igual a 2,71, 1,84 e 1,70 Å referentes aos planos (104), (024) e (116) da hematita (Fe_2O_3) com estrutura romboédrica. [107] Após o processo com ditionito de sódio ocorreu a diminuição da intensidade relativa dos picos referentes às espécies de óxido de ferro em relação ao

pico (002) do grafeno. Uma relação entre a intensidade dos picos (311) da magnetita e (104) da hematita com o pico (002) do grafeno foi calculada a fim de mensurar o quão efetiva foi a remoção das espécies de ferro. Antes da reação com ditionito, os valores das relações entre $I_{(311)/(002)}$ e $I_{(104)/(002)}$ eram de 0,6550 e 0,4496. Após o processo de remoção, os valores de $I_{(311)/(002)}$ e $I_{(104)/(002)}$ foram de 0,1484 e 0,2472. Essa diferença representa uma queda na intensidade relativa dos picos da hematita e da magnetita em relação ao pico do grafeno de 77,3 e 45 %. Esse resultado mostra que apesar de diminuir significativamente as quantidades de óxidos de ferro presentes nas amostras de grafeno, não ocorre a remoção total das partículas de óxidos. Mudança nas condições experimentais do processo de remoção dos óxidos como mudança nas quantidades de ditionito de sódio e/ou carbonato de sódio, devem ser adotadas em trabalhos futuros para tornar mais efetiva a dissolução dessas espécies de óxidos de ferro.

A morfologia das folhas de grafeno também foi acompanhada por MET e as imagens das folhas de grafeno removidas diretamente da interface sobre a grade de microscopia podem ser observadas na Figura 50.

É possível observar a presença de diversas camadas de folhas de grafeno interconectadas e dispostas de forma desorganizada na Figura 50 (a). Esse tipo de morfologia das folhas de grafeno é característico para filmes removidos diretamente da interface, como observado para filmes de óxido de grafeno reduzido e grafeno exfoliado a partir de método mecanoquímico obtidos pelo método interfacial. [61, 105, 108] A presença de folhas de grafeno com bordas bem definidas é presente no filme puro na Figura 50 (b) conforme apontadas pelas setas em vermelho, além de regiões com materiais com caráter amorfo, os quais podem ser identificados como folhas defeituosas ou materiais poliméricos resultantes das reações de acoplamento dos anéis de benzeno. Na Figura 50 (c), a partir da difração de elétrons, é possível observar a presença de seis pontos bem definidos, indicando regiões monocristalinas contendo algumas camadas empilhadas de folhas de grafeno. Vale destacar que em todas as imagens é possível observar regiões em que as folhas de grafeno estão dobradas e como também a presença de diversos pontos escuros, relativos às partículas de óxido de ferro remanescentes no filme de grafeno, como observado anteriormente.

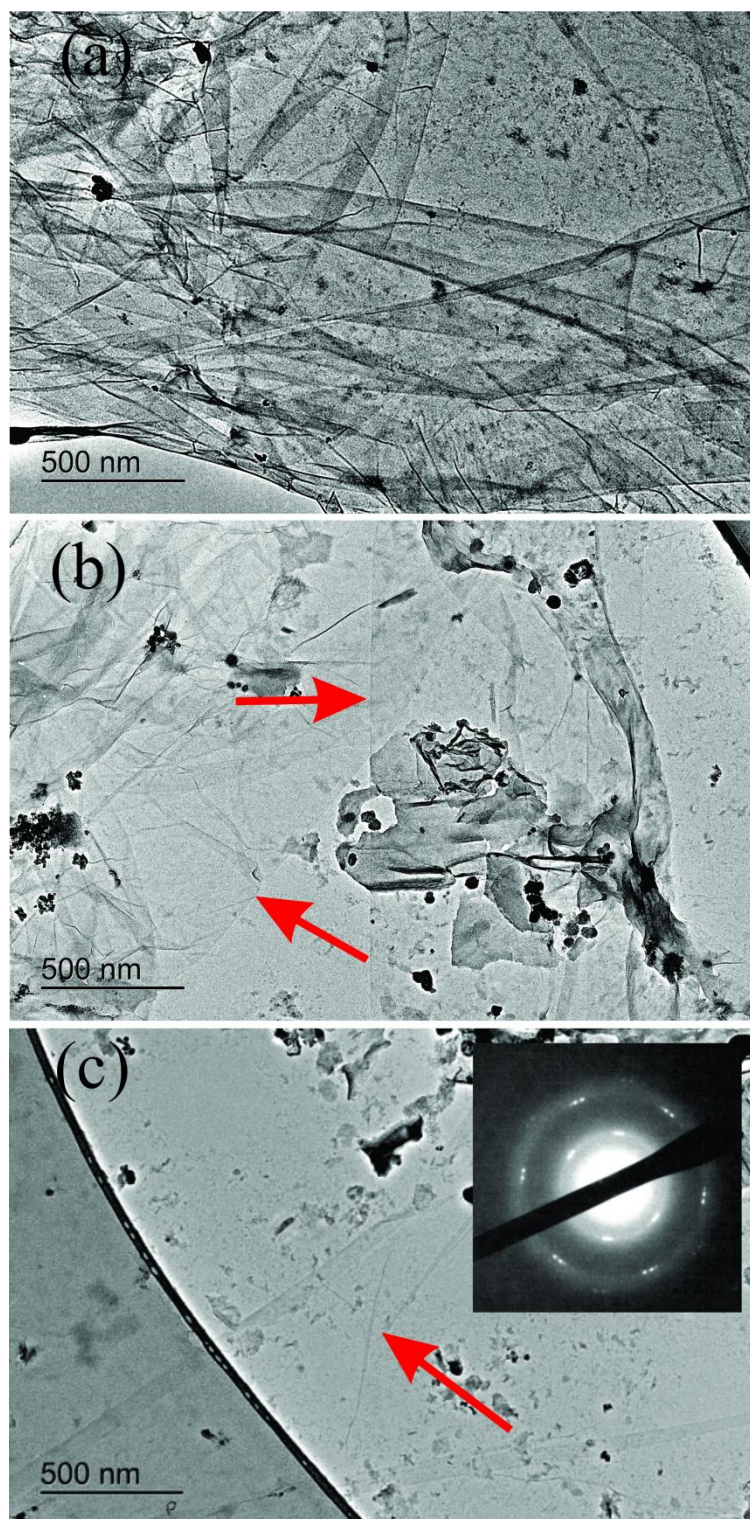


FIGURA 50 – Imagens de MET do filme de grafeno puro.

A morfologia dos compósitos entre polianilina e grafeno pode ser observada a partir das imagens obtidas por MEV, apresentadas na Figura 51.

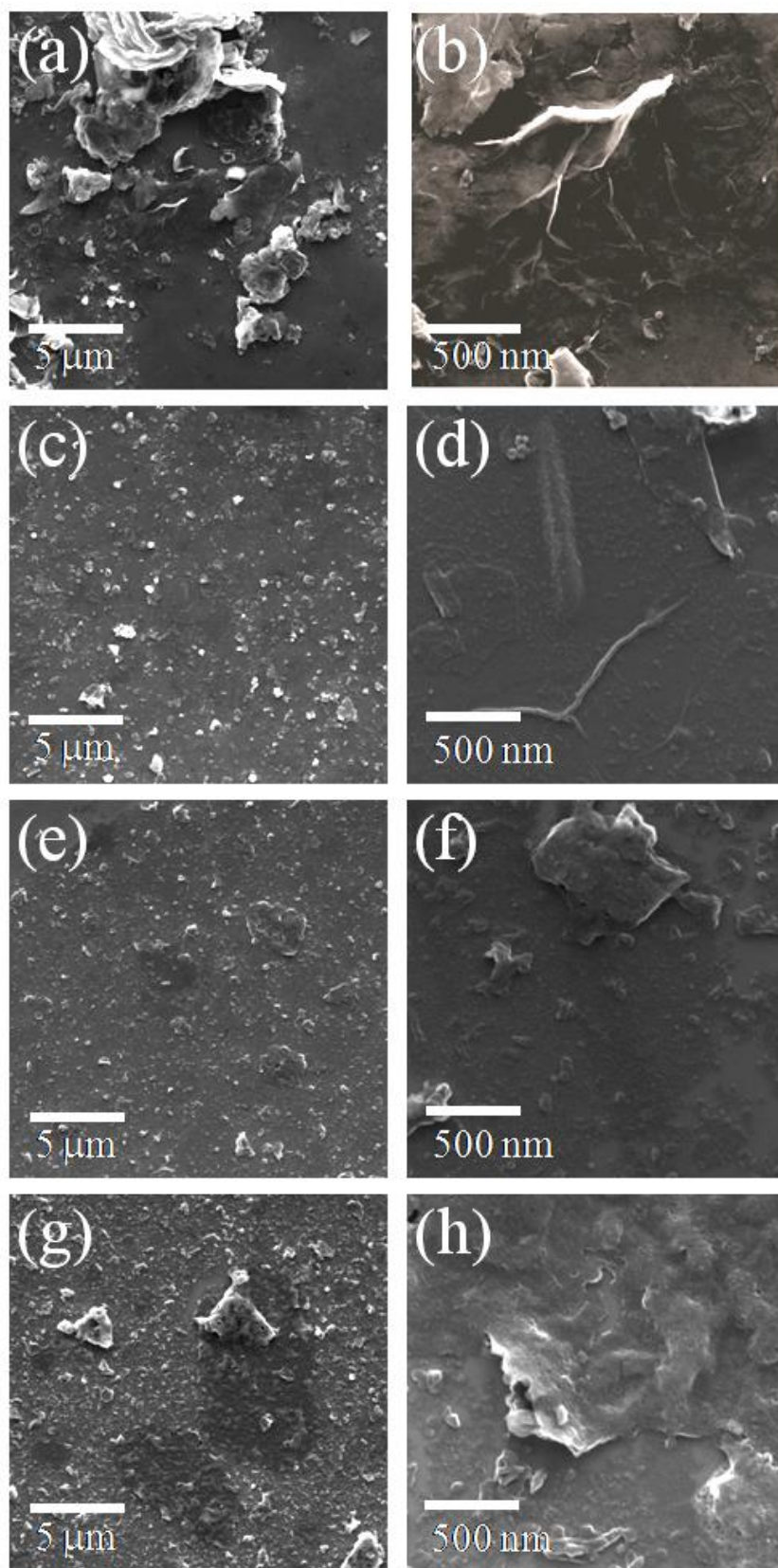


FIGURA 51 – Imagens de MEV dos filmes compósitos grafeno/PAni com 2 (a)-(b), 10 (c)-(d), 20 (e)-(f) e 100 μL de anilina.

No filme compósito com baixa concentração de anilina (2 μL), é possível observar apenas a presença das folhas de grafeno empilhadas, com diversas dimensões e dispostas de maneira não organizada sobre o substrato, conforme Figura 51 (a) e (b). O filme apresenta morfologia heterogênea, possuindo regiões com elevada concentração de folhas de grafeno e outras onde se pode ver apenas o substrato. Em altas magnificações (Figura 51 (b)), é possível observar dobras nas folhas de grafeno, assim como observado anteriormente na amostra de grafeno puro. Com o aumento do volume de anilina para 10 μL , as fibras de polianilina já são observadas na superfície do compósito (Figura 51 (c)), sendo essas fibras mais claramente observadas em altas magnificações. As folhas de grafeno se apresentam melhor distribuídas no compósito, sendo mais difícil de identificar aglomerados. Com o aumento do volume de anilina para 20 e 100 μL , a presença das fibras de polianilina passa a ser predominante e as folhas de grafeno passam a ser mais difíceis de serem observadas (Figura 51 (e-h)). Nestes dois últimos casos, as fibras de polianilina passam a recobrir as folhas de grafeno. Quanto à homogeneidade, a amostra de 20 μL se apresenta uma maior homogeneidade, enquanto que no compósito com 100 μL de anilina, as fibras se apresentam mais aleatórias, menos sustentadas pelas folhas de grafeno.

O filme de polianilina puro na Figura 52 (a) e (b) apresentou em sua morfologia a presença de fibras de polímero, comportamento característico desse material obtido a partir do método interfacial. ^[21] As fibras obtidas aqui apresentam uma distribuição homogênea sobre o substrato com pouca incidência de aglomerados de fibras, comportando-se de forma diferente do polímero puro apresentado no item 4.1, em que há uma grande incidência de aglomerado dessas fibras de polianilina.

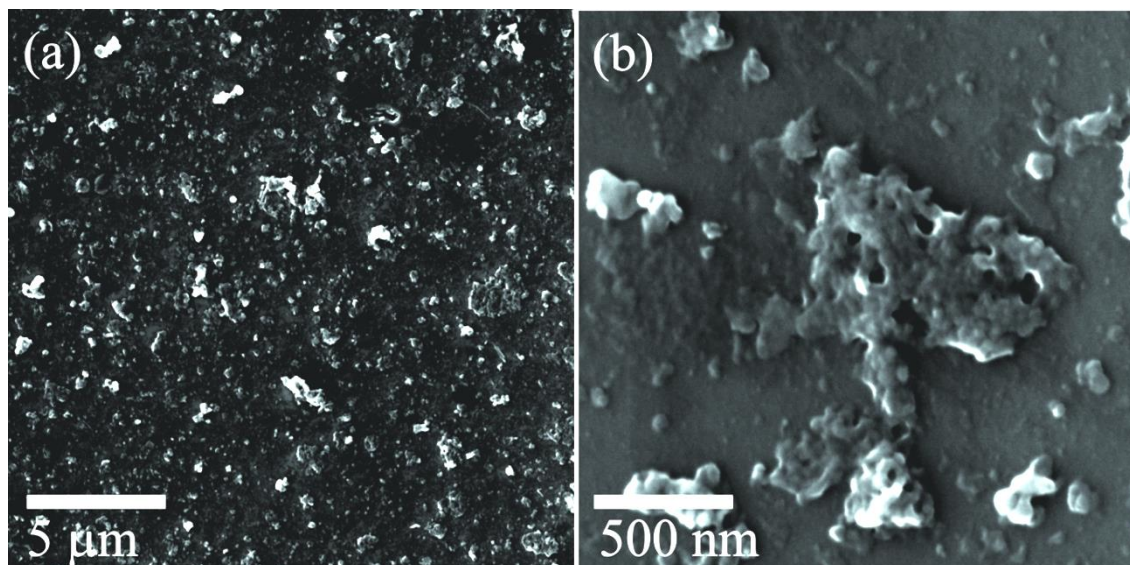


FIGURA 52 – Imagens obtidas por MEV do filme de polianilina puro com escala de 5 μm (a) e 500 nm (b).

As imagens registradas por MET do filme compósito entre grafeno e polianilina com 10 μL de anilina são apresentadas na Figura 53.

É possível observar em ambas as imagens de MET a presença de nanofibras de polianilina, morfologia que é característica desse polímero quando o método de polimerização interfacial é utilizado. ^[21]

A presença de diversas fibras de polianilina circundando um pequeno aglomerado de folhas de grafeno, assim como foi observado anteriormente nas imagens obtidas por MEV, é observada nas Figuras 53 (a) e (b). A imagem de difração de elétrons da região indicada pela seta vermelha (Figura 53 (a)) mostra a presença de um arco difuso, indicando a presença de uma amostra policristalina.

Através da imagem obtida por MET da Figura 53 (b) é ainda mais nítida a presença das folhas de grafeno com bordas definidas recobertas pelo polímero.

A partir das informações obtidas sobre a morfologia dos filmes compósitos é possível inferir que o aumento no volume de anilina adicionado para formação do compósito resulta em uma melhor distribuição do polímero formado pelo material e uma diminuição de folhas de grafeno aglomeradas. Ademais, principalmente nas amostras com 10 e 20 μL de anilina, a distribuição das folhas de grafeno e da polianilina é mais homogênea, efeito esse que proporcionou um comportamento diferenciado desses filmes compósitos conforme será apresentado a seguir.

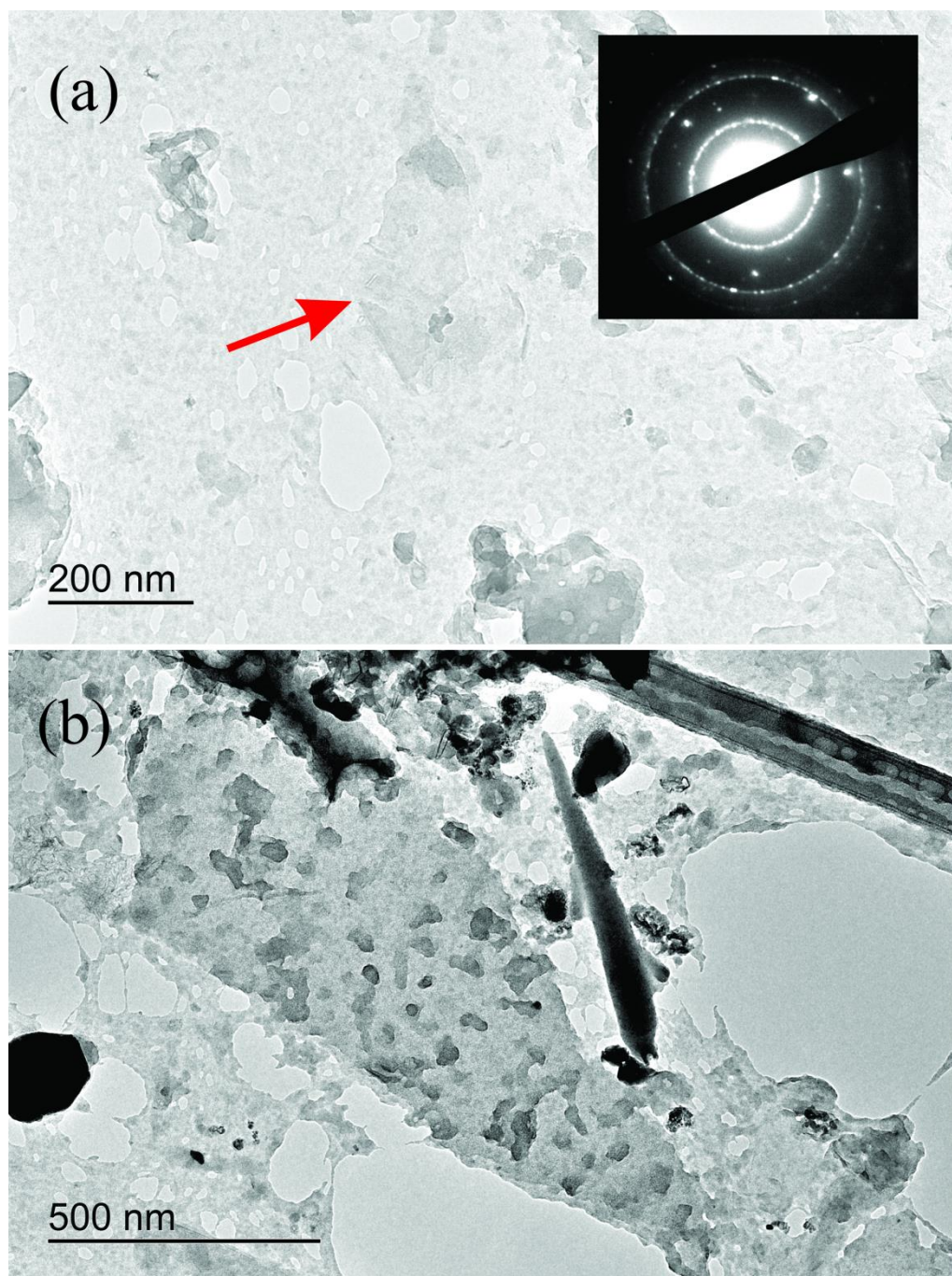


FIGURA 53 – Micrografias obtidas por MET da amostra grafeno/PAni com 10 μ L de anilina.

A imagem fotográfica dos filmes de grafeno puro e dos compósitos com diferentes volumes de anilina depositados sobre substrato de vidro pode ser observada na Figura 54 (a). Todos os filmes apresentaram elevada transparência, com valores de transmitância em 550 nm de 80, 81,5, 84,5, 83,7 e 76,1 % para os filmes de grafeno puro e para os compósitos com 2, 10, 20 e 100 μ L de anilina. É possível observar a partir da imagem que com o aumento no volume de anilina os filmes passam da cor cinza para verde, indicando assim uma maior formação de

polianilina em sua forma condutora (sal esmeraldina). A presença do polímero no compósito faz com que as folhas de grafeno se distribuam melhor, causando dessa forma um aumento na transmitância dos filmes, conforme observado do filme de grafeno puro para o compósito com 10 μL . Contudo, nos compósitos com maior quantidade de polímero sintetizado (grafeno/PAni com 20 e 100 μL de anilina) houve uma diminuição da transmitância, devido ao aumento da espessura dos filmes, sendo os compósitos com 20 e 100 μL de anilina os mais espessos entre todos os materiais ($137,2 \pm 19,0$ e $252,0 \pm 134,0$ nm). Como todos os filmes foram removidos utilizando um béquer com mesma dimensão, os compósitos com maior quantidade de polímero resultam em filmes mais espessos.

O espectro de absorção na região do UV-Visível do filme de grafeno puro (Figura 54 (b)) apresenta apenas uma banda em 258 nm referente à transição eletrônica entre os orbitais π - π^* do material de carbono 2D. [105, 108] O espectro do compósito com 2 μL de anilina apresentou o mesmo perfil do espectro de grafeno puro, sendo possível observar apenas a transição em torno de 260 nm. Todos os outros compósitos apresentaram as três bandas características da polianilina na forma de sal esmeraldina: uma banda em torno de 330 nm, atribuída à transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, uma banda em torno de 445 nm e uma banda alargada acima de 800 nm, referentes a transições eletrônicas da banda de valência para as bandas polarônicas da polianilina. [14, 73] Essa banda acima de 800 nm não tem o perfil tradicionalmente observado para a polianilina na forma de sal esmeraldina (como observado anteriormente no sistema SWTN/PAni). Normalmente, essa banda fica localizada entre 750 a 850 nm na forma de uma banda definida, indicando que a polianilina sofreu um processo de dopagem primária. O perfil do espectro dos compósitos na Figura 54 (c) é característico da polianilina sob processo de dopagem secundária, no qual ocorre uma diminuição na intensidade da banda entre 750 e 850 nm e aparecimento de uma banda alargada e crescente acima de 1000 nm. No processo de dopagem secundária, como explicado na introdução, moléculas inertes interagem com os contra-íons da polianilina previamente dopada (dopagem primária), causando mudanças eletrônicas, óticas, magnéticas e/ou estruturais no polímero. [22] Esse processo de dopagem resulta em cadeias mais estendidas da polianilina e, conseqüentemente, um aumento de pôlarons deslocalizados. Alguns trabalhos mostram que a polianilina pode sofrer processo de dopagem secundária por sais de FeCl_3 e EuCl_3 . [109-111]

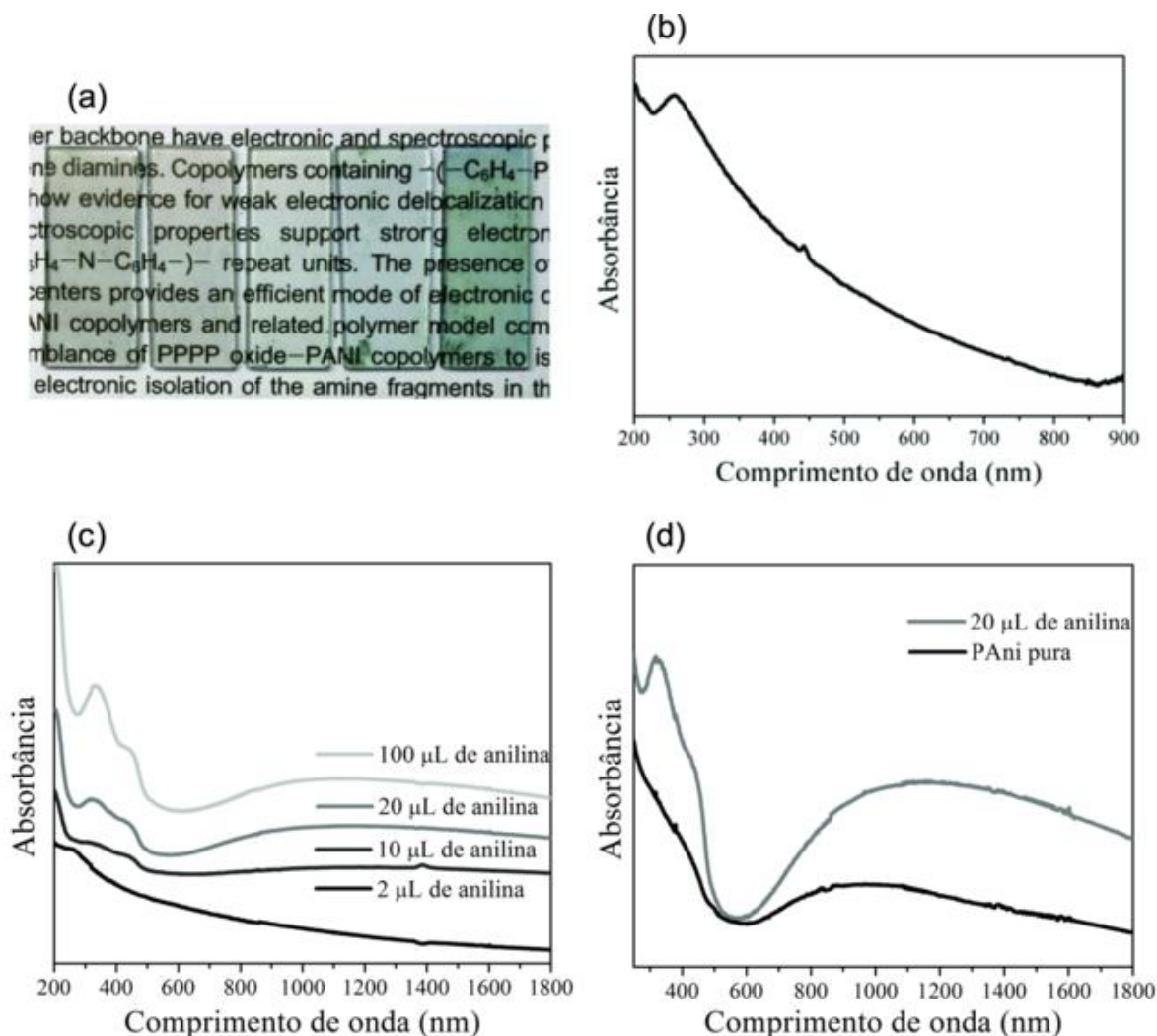


FIGURA 54 – Imagem fotográfica dos filmes de grafeno e grafeno/PAni com 2, 10, 20 e 100 µL de anilina (da esquerda para a direita) depositados sobre substrato de vidro (a); espectros na região do UV-visível da amostra de grafeno (b); na região do UV-Visível-NIR para os compósitos grafeno/PAni (c); e para o filme compósito com 20 µL de anilina e para a polianilina pura (d).

Comparando os espectros das amostras de grafeno/PAni com 20 µL de anilina e de polianilina pura o qual foi sintetizada com mesmo volume desse compósito na Figura 54 (d), pode ser observada uma semelhança entre os espectros na região acima de 800 nm, com a presença de uma banda bem alargada. Esse resultado indica que as espécies de ferro têm grande contribuição para o comportamento de dopagem secundária do polímero. Contudo, a banda do espectro do compósito está centralizada em torno de 1115 nm, enquanto que no polímero puro essa banda está centralizada em 970 nm. Isso mostra que as folhas de grafeno contribuem para tornar as cadeias da polianilina mais alinhadas.

A espectroscopia Raman foi utilizada para acompanhar as mudanças estruturais do polímero nos compósitos grafeno/PAni em relação ao polímero puro, e os espectros podem ser observados na Figura 55 (a) e (b).

O filme de polianilina puro apresentou as bandas características do polímero na forma sal esmeraldina, apresentando as seguintes bandas: em 1622 cm^{-1} atribuída ao estiramento C–C em anéis benzenóides; em 1597 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C em anéis quinóides; em 1508 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N em anéis quinóides da polianilina na forma sal esmeraldina; em 1475 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N de anéis quinóides com unidades diiminas; 1336 cm^{-1} atribuída ao estiramento de cátions radicais C–N^{•+} em unidades polarônicas; em 1263 cm^{-1} atribuída ao estiramento C–N de unidades polarônicas; em 1172 cm^{-1} atribuída ao estiramento C–H em anéis com estrutura polarônica; em 878 e 814 cm^{-1} atribuídas a vibrações C–H fora do plano; além de um ombro em 1647 cm^{-1} e as bandas em 1381 e 580 cm^{-1} , todas atribuídas aos modos vibracionais de estruturas reticuladas da polianilina. [72, 75]

O espectro do compósito com 2 μL de anilina apresentou o perfil característico de amostra de grafeno puro, com bandas em 1340 cm^{-1} referente à banda D do grafeno, em 1584 cm^{-1} referente à banda G e em 2670 cm^{-1} referente à banda 2D, como discutido anteriormente para os nanotubos de carbono de parede simples. [28, 112] As bandas referentes aos modos vibracionais da polianilina se tornaram mais evidentes com o aumento no volume de anilina para síntese dos nanocompósitos, acompanhada de diferenças estruturais relevantes.

No compósito com 10 μL de anilina ainda é possível detectar a presença de grafeno através da banda 2D, em 2667 cm^{-1} (Figura 55 (a)). Modos vibracionais referentes à presença de estruturas ciclizadas contendo nitrogênio terciário (estruturas do tipo fenazina) podem ser observadas em todos os compósitos (exceto para o compósito com 2 μL de anilina), com bandas em 578, 1380 e 1647 cm^{-1} . [75, 113] A intensidade dessas bandas aumenta juntamente com o aumento no volume de anilina, obviamente devido à maior quantidade de polímero formado. Esse resultado é contrário aos resultados apresentados por filmes interfaciais de polianilina tanto com grafeno [61] quanto com nanotubos de carbono [14, 114], em que a presença desses materiais de carbono sp^2 impede a formação de estruturas reticuladas. Isso ocorre porque a anilina interage previamente à sua polimerização com essas estruturas de carbono sp^2 , e a formação do polímero condutor é direcionada sobre a superfície

desses materiais. Contudo, no método apresentado aqui, a formação do grafeno é concomitante à formação da polianilina, e nos primeiros estágios da síntese não há estrutura de carbono sp^2 para interagir com as moléculas de anilina, e a polimerização inicia de forma não direcionada. No compósito com baixo volume de anilina a formação dessas estruturas reticuladas é menor, pois a disponibilidade de monômero em relação ao benzeno é menor.

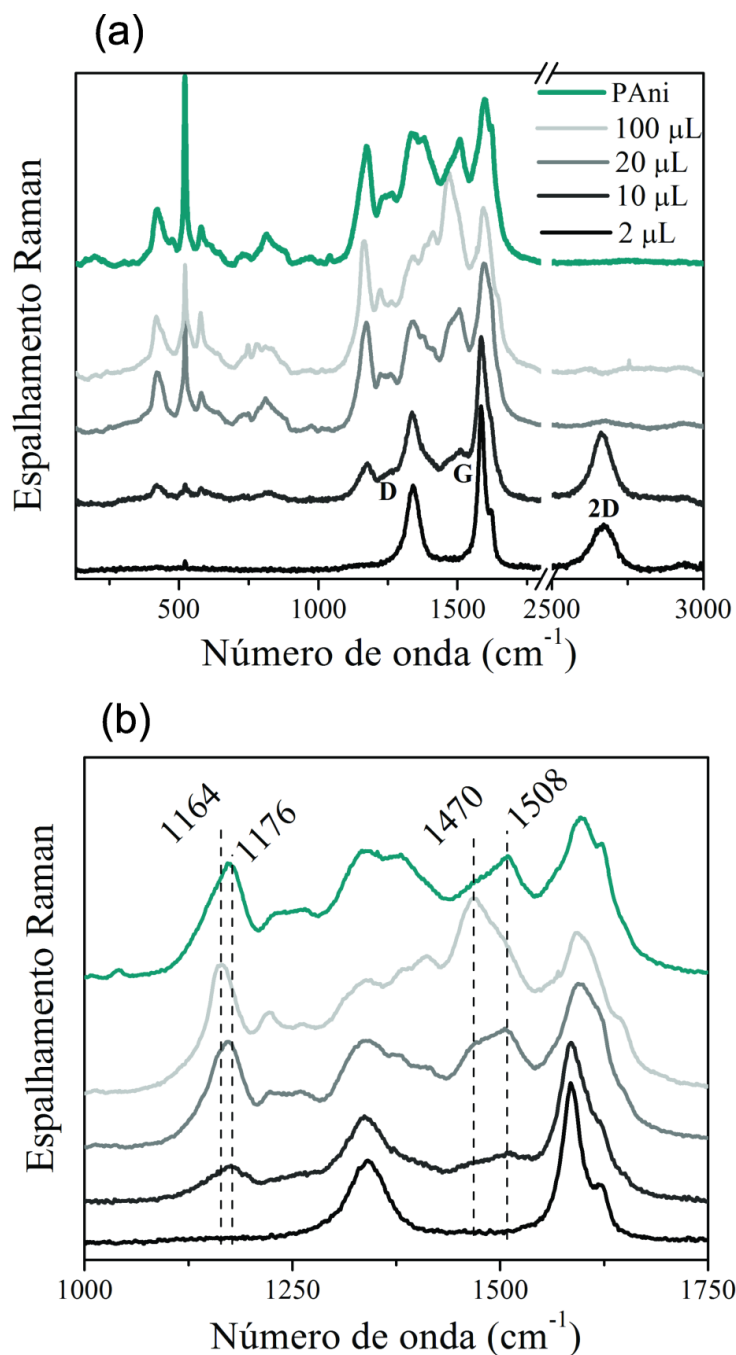


FIGURA 55 – Espectros Raman dos filmes compósitos grafeno/PAni e polianilina pura (a) e ampliação da região entre 1000 e 1750 cm^{-1} (b).

As bandas na região entre 1164 e 1176 cm^{-1} , atribuídas a deformações C–H em estruturas quinóides e semiquinóides, além das bandas em 1470 cm^{-1} referente a estiramento C=N em anéis quinóides e em 1508 cm^{-1} atribuída à deformação N–H em anéis semiquinóides, tiveram mudanças relevantes dependendo da proporção de polianilina no compósito. No filme com 10 μL de anilina, é possível observar claramente a banda em 1176 cm^{-1} e a banda em 1508 cm^{-1} , indicando assim uma maior presença de pôlarons na estrutura da polianilina. A presença de pôlarons na cadeia da polianilina indica que as mesmas são mais alinhadas e com menor ângulo de torção. [76-77] O processo de dopagem secundária induz o alinhamento das cadeias da polianilina, proporcionando assim a formação de mais estruturas polarônicas. [76, 113] Esse resultado corrobora aqueles observados por espectroscopia na região do UV-Visível, onde foi observada uma banda alargada na região do infravermelho próximo indicando um processo de dopagem secundária com a presença de pôlarons deslocalizados nas cadeias da polianilina.

Nos espectros dos compósitos com maiores volumes de anilina, a banda em torno de 1176 cm^{-1} desloca para menores valores de número de onda, indo de 1173 cm^{-1} no compósito com 20 μL para 1164 cm^{-1} no compósito com 100 μL . A banda em 1164 cm^{-1} indica a presença de estruturas bipolarônicas nas cadeias da polianilina. [72, 78] Além disso, a intensidade da banda em 1508 cm^{-1} diminui, enquanto que banda em 1470 cm^{-1} se torna cada vez mais intensa quanto mais polímero é formado no compósito. Para o compósito com 100 μL de anilina, os resultados obtidos por Raman são contrários ao processo de dopagem secundária, pois estruturas bipolarônicas (as quais possuem maior torção entre os anéis) são predominantes nesse compósito. Isso mostra que, provavelmente, não é o oxidante utilizado na síntese da polianilina (FeCl_3) o único responsável por este comportamento de dopagem secundária do polímero, isso porque a maior parte das espécies de ferro foram removidas na limpeza com ditionito de sódio. Além disso, se as espécies de ferro fossem as únicas responsáveis por esse processo, todos os compósitos deveriam apresentar espectros Raman com perfil de estrutura polarônica.

O espectro da polianilina pura apresentou característica de dopagem secundária, com a presença da banda em 1172 cm^{-1} , induzindo dessa forma que são as espécies de ferro as responsáveis pelo comportamento de dopagem secundária. Contudo, o compósito com 10 μL de anilina apresentou essa banda deslocada para

1176 cm^{-1} , indicando que algo a mais causa o favorecimento de estruturas polarônicas no polímero.

O que causa esse efeito de cadeias mais estendidas da polianilina é um efeito conjunto entre as folhas de grafeno e as espécies de ferro remanescentes no polímero. Em baixas proporções de anilina, a quantidade de polímero formado é baixa e a interação entre a polianilina formada e as folhas de grafeno é maior. Com maiores volumes de anilina, maior parte do polímero é formado livre da superfície das folhas de grafeno e a interação entre polianilina e grafeno é menor. Como o grafeno sintetizado quimicamente apresenta baixo índice de defeitos resultantes da presença de grupos oxigenados, há um favorecimento na interação dos anéis benzenóides (pôlarons) da polianilina com as folhas de grafeno ao invés dos anéis quinóides (bipôlarons), como é o caso de sistemas grafeno/PAni utilizando óxido de grafeno reduzido. ^[61] A folha de grafeno pode atuar, dessa forma, como um indutor de alinhamento das cadeias da polianilina, devido à maximização das interações π - π , em efeito análogo à interação entre solvente e dopante no processo clássico de dopagem secundária.

As curvas voltamétricas dos filmes compósitos e da polianilina pura na faixa de potencial de -0,2 a 0,95 V são apresentadas na Figura 56 (a). Nesse voltamograma é possível identificar quatro pares redox da polianilina, com potenciais de picos anódicos em torno de 0,2 V, referente à conversão da forma totalmente reduzida (leucoesmeraldina) à forma parcialmente oxidada e condutora (esmeraldina) da polianilina, os picos entre 0,4 e 0,6 V, os quais são denominados picos do “meio” e que são resultantes de processos de reticulação e/ou degradação das cadeias da polianilina, e finalmente o pico acima de 0,8 V, o qual corresponde a conversão da forma esmeraldina à forma totalmente oxidada da polianilina (pernigranilina). ^[81-82]

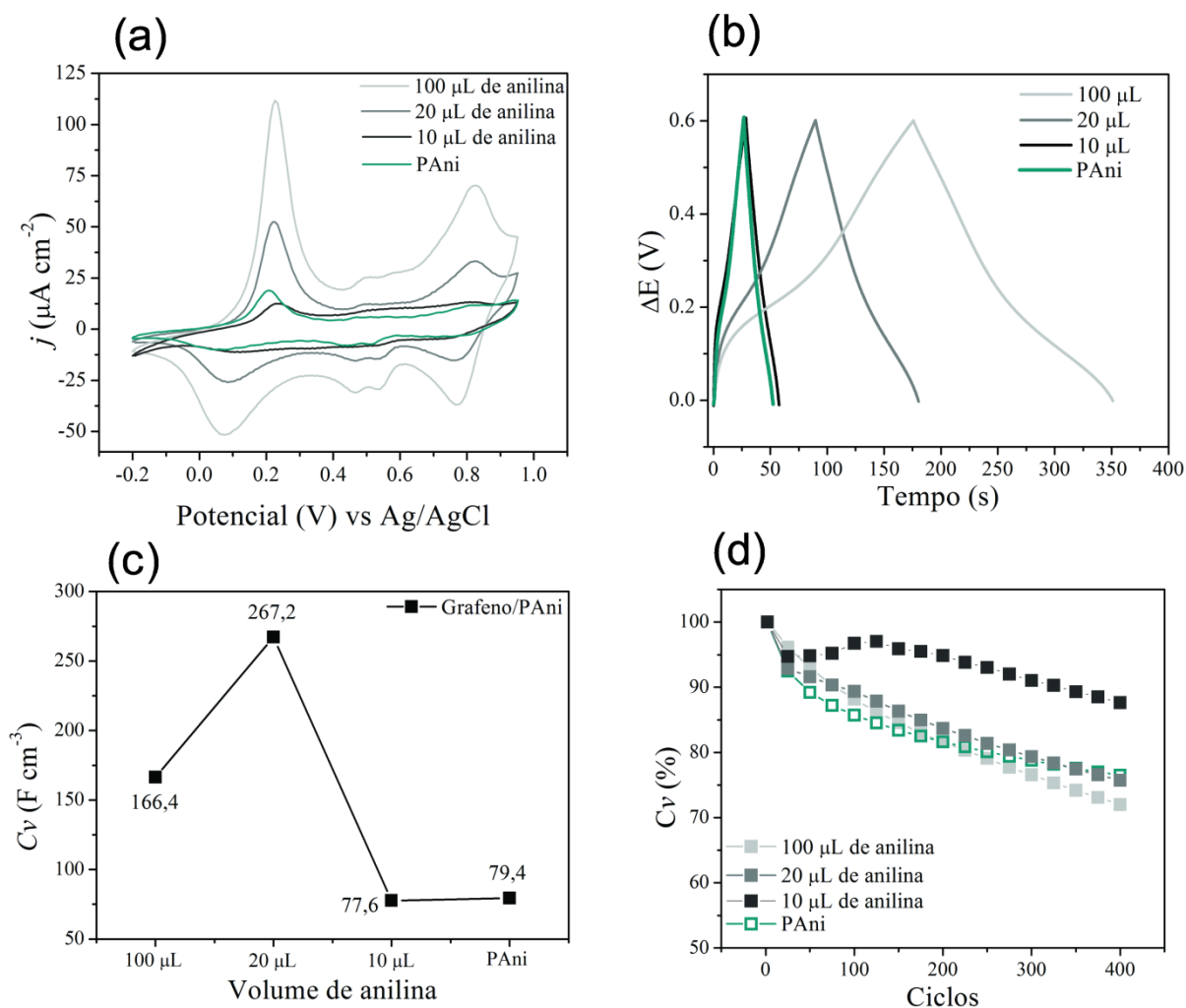


FIGURA 56 – Curvas voltamétricas na faixa de potencial de -0,2 a 0,95 V (a); valores de C_v (b); tempos de carga e descarga (c); e estabilidade frente aos ciclos de carga e descargas dos filmes compósitos grafeno/PANi e polianilina pura.

Os tempos de carga e descarga dos compósitos e da polianilina pura (Figura 56 (b)) tiveram relação direta com a densidade de corrente do primeiro pico anódico relativo à conversão da forma leucoesmeraldina a esmeraldina. O tempo de carga e descarga do compósito grafeno/PANi com 10 μL de anilina apresentou foi 9,9 % maior que o do filme de polianilina puro, mesmo com um volume de anilina 2 vezes menor. Esse resultado mostra que o grafeno é um constituinte importante no compósito, que permite uma maior condutividade eletrônica na matriz polimérica e possibilita que maior parte da área ativa do polímero seja acessada.

A capacitância específica volumétrica dos filmes compósitos e da polianilina pura foi calculada a partir da equação (2) e os valores foram iguais a 166,4, 267,2, 77,6 e 79,4 para os compósitos com 100, 20 e 10 μL de anilina e para o filme de polianilina puro. Deve ser ressaltado aqui que o valor de C_v do compósito com 20 μL

de anilina é 1,6 vezes maior que o do compósito com 100 μL de anilina. Esse resultado é semelhante ao apresentado no sistema SWNT/PAni apresentado no item 4.1, em que o excesso de monômero faz com que o crescimento do polímero não ocorra preferencialmente sobre a superfície do material de carbono. Com isso, o excesso de polímero formado compromete o comportamento capacitivo da polianilina, pois nem toda a área ativa do compósito é utilizada durante os ciclos de carga e descarga devido à obstrução dos poros do material. Ademais, os valores de C_v são calculados levando em conta a espessura do material. O compósito com 100 μL tem espessura muito maior comparado aos outros compósitos. Assim, um material que não tem toda sua capacidade aproveitada com volume muito elevado terá valores de C_v abaixo do esperado.

TABELA 5 – VALORES DE C_v E ESPESSURA DOS COMPÓSITOS GRAFENO/PANI E DA PANI PURA.

Amostra	C_v (F cm^{-3})	Espessura (nm)
Grafeno/PAni 100 μL	166,4	252,0 \pm 134,0
Grafeno/PAni 20 μL	267,2	137,2 \pm 19,0
Grafeno/PAni 10 μL	77,6	87,7 \pm 56,3
PAni pura	79,4	115,4 \pm 17,3

A estabilidade destes materiais se mostrou dependente da proporção de monômero adicionado previamente a síntese, conforme apresentado na Figura 56 (d). No compósito com 10 μL de anilina a estabilidade ao término de 400 ciclos de carga e descarga foi de 88 %, enquanto que os compósitos com 20 e 100 μL de anilina, a manutenção da C_v foi de 76 e 72 %. A manutenção da C_v do filme de polianilina puro apresentou estabilidade de 77 %, semelhante ao filme compósito com mesmo volume de anilina (20 μL). Embora a estabilidade desses dois materiais tenha sido semelhante, esses resultados mostram que o grafeno sintetizado quimicamente tem importância fundamental para a manutenção das propriedades capacitivas do polímero, pois a interação entre as folhas de grafeno e a polianilina no compósito com menor volume de anilina mostrou ser maior, conforme constatado anteriormente pela técnica de espectroscopia Raman.

A resistência a transferência de carga dos filmes compósitos foi acompanhada por EIE, e a curva Nyquist juntamente com a ampliação na região de alta frequência é apresentada na Figura 57.

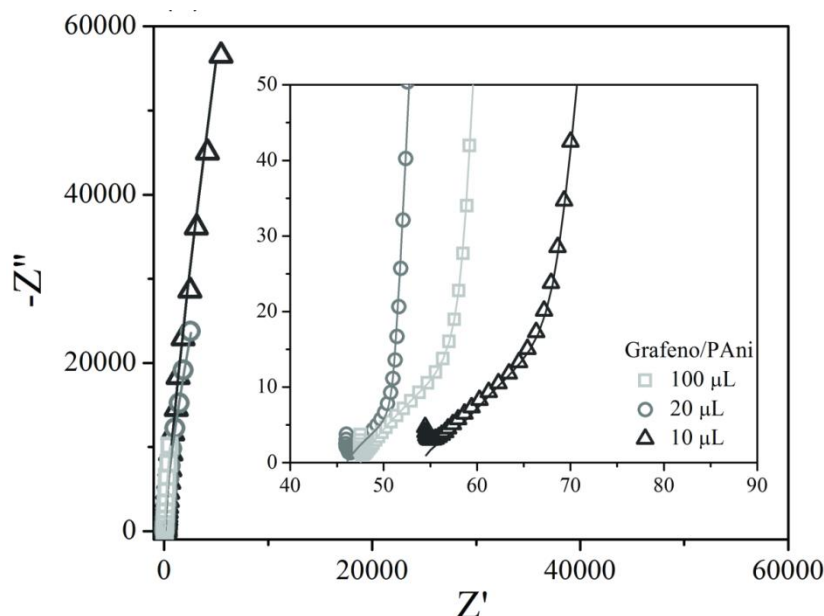


FIGURA 57 – Curvas de Nyquist para os filmes compósitos grafeno/PAni juntamente com a ampliação da região de alta frequência. Pontos: dados experimentais. Linhas contínuas: ajuste das curvas.

O perfil das curvas de Nyquist para os nanocompósitos entre grafeno sintetizado quimicamente e polianilina apresentaram perfil semelhante ao dos nanocompósitos entre SWNT/PAni apresentados no item 4.1, onde não é observado um semi círculo na região de alta frequência e a presença de uma linha vertical na região de baixa frequência, indicando assim uma baixa resistência do sistema e elevado comportamento capacitivo. Novamente, nenhum comportamento de impedância de Warburg (linha com ângulo de 45° na região de frequência intermediária) é observado, indicando assim que os compósitos apresentam um elevado comportamento capacitivo e uma rápida difusão de íons no eletrólito. ^[115-117]

Os valores de resistência à transferência de carga foram obtidos utilizando o mesmo circuito equivalente utilizado para o sistema SWNT/PAni, representado na Figura 28. O menor valor de resistência à transferência de carga foi encontrado para o filme compósito com 20 μL de anilina que apresentou valor de R_{ct} igual a 1,2 Ω , enquanto que para os compósitos com 10 e 100 μL , os valores foram iguais a 5,7 e 4,1 Ω . O baixo valor de resistência à transferência de carga do compósito com 20 μL indica uma maior reversibilidade faradaica para este compósito. ^[89] Ademais, o menor

valor de R_{ct} foi encontrado para o filme compósito com maior valor de C_v , indicando que a rápida transferência de elétrons contribui o máximo aproveitamento capacitivo do polímero.

4.4 CAPACITORES SÓLIDOS

O interesse na construção de um dispositivo sólido flexível utilizando o nanocompósito como material ativo surgiu a partir do grande apelo tecnológico, principalmente na área de dispositivos eletrônicos portáteis, por novos materiais que possam ser aplicados na área de armazenamento de energia. As características exigidas destes novos materiais para tal aplicação é que estes sejam leves, ou seja, que possam apresentar excelentes propriedades capacitivas fazendo o uso de um pequeno volume de material ativo, e que mantenham as propriedades mesmo quando o dispositivo seja submetido a algum tipo de deformação.

A seguir serão apresentados alguns resultados envolvendo a construção de capacitores sólidos flexíveis utilizando como materiais ativos o filme compósito SWNT/PAni 1:96 que apresentou excelente comportamento capacitivo, com valor de C_v de $184,7 \text{ F cm}^{-3}$, e o filme compósito grafeno/PAni com 20 μL de anilina, com valor de C_v de $267,2 \text{ F cm}^{-3}$. Também foi realizada a tentativa de construção de um dispositivo sólido flexível substituindo o contato metálico depositado sobre o substrato flexível por um filme condutor preparado a partir de um filme compósito entre MWNT/PAni sob processo de dopagem secundária. ^[18] A ideia foi preparar um capacitor sólido flexível utilizando apenas filmes interfaciais produzidos pelo Grupo de Química de Materiais (GQM-UFPR).

4.4.1 Capacitor sólido flexível SWNT/Pani 1:96

A Figura 58 (a) mostra a imagem do filme compósito SWNT/PAni depositado sobre o substrato flexível (PET) na forma de filme transparente. O dispositivo pode ser observado lateralmente na Figura 58 (b), e o mesmo apresenta espessura em torno de 1 mm, sendo o eletrólito sólido e o substrato flexível os materiais com maior contribuição na espessura do dispositivo. Imagens do dispositivo montado sendo torcido (c) e dobrado (d) são apresentadas e o dispositivo não é danificado mesmo quando submetido a deformações.

Os voltamogramas cíclicos do dispositivo na presença e ausência do nanocompósito sobre os eletrodos são apresentados na Figura 58 (e). O dispositivo sem o nanocompósito foi construído com a finalidade de avaliar alguma propriedade

capacitiva do eletrólito sólido. O dispositivo com nanocompósito apresentou corrente capacitiva, como pode ser observado pelo formato retangular da curva voltamétrica. Embora a curva voltamétrica seja bem diferente do nanocompósito em solução, é possível observar de forma bem discreta os pares redox referentes à conversão da polianilina entre os estados leucoesmeraldina/esmeraldina. A reversibilidade entre estes dois estados foi relativamente baixa, com valor de 85,1 mV. Já o dispositivo contendo apenas o eletrólito não apresentou corrente capacitiva, indicando que toda a característica capacitiva do dispositivo é atribuído ao filme composto.

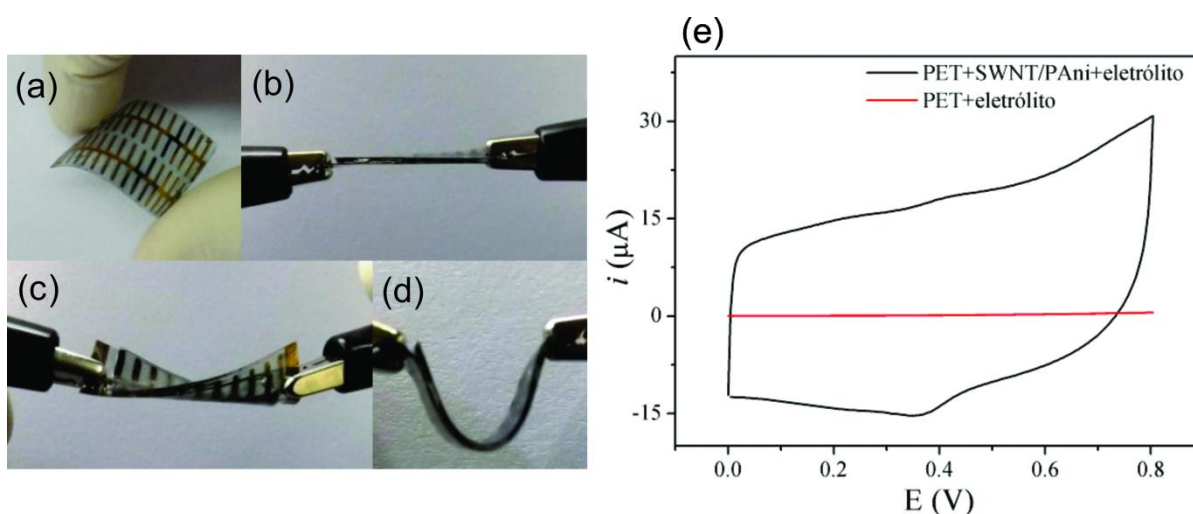


FIGURA 58 – Imagens do filme composto depositado sobre os eletrodos (a), do dispositivo disposto lateralmente (b), torcido (c) e dobrado (d)

Os voltamogramas dos dispositivos antes, durante e após serem submetidos à torção (Figura 58) são apresentados na Figura 59 (a). Antes do processo de torção, o comportamento do dispositivo é o mesmo apresentado na Figura 58 (e), com uma diferença entre o pico anódico e catódico de 85,1 mV. Durante o processo de torção, a reversibilidade de conversão entre os estados leucoesmeraldina e esmeraldina diminui, e a diferença entre os dois picos passa a ser de 151 mV. Um fato interessante a ser observado aqui é que os dois picos ficaram mais evidentes durante a torção. Após o processo de deformação, a reversibilidade entre os diferentes estados da polianilina diminuiu e o valor da diferença entre os picos foi de 75,6 mV, valor menor que o apresentado antes da deformação. Os pares redox da polianilina após a torção ficaram ainda mais evidentes. Aqui pode ser explicado que durante o processo de torção, ocorre uma diminuição da distância entre os dois eletrodos e, após a deformação, uma acomodação do sistema resulta em uma maior reversibilidade dos

estados de oxidação do polímero condutor. Além dessa maior reversibilidade, fica evidente que o potencial para formação da espécie sal esmeraldina é menor comparado aos outros dois processos, com valor de 0,360 V após a deformação. Esse resultado indica uma menor energia para formação da forma condutora da polianilina.

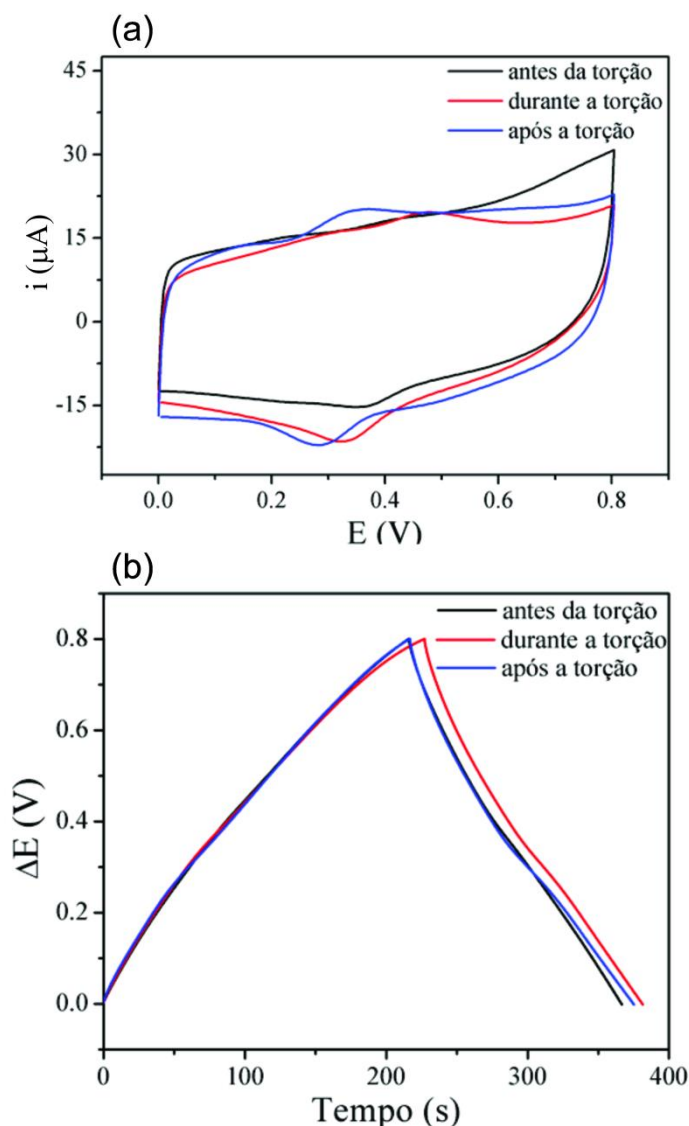


FIGURA 59 – Medidas de voltametria cíclica (a) e de carga e descarga (b) do dispositivo SWNT/PAni 1:96 sob diferentes deformações mecânicas.

O tempo de carga e descarga do dispositivo sob as diferentes posições aumentou levemente com os processos de torção submetidos, conforme pode ser observado a partir das curvas da Figura 59 (b). Esse resultado indica que mesmo durante ou após o pseudocapacitor sólido sofrer uma deformação mecânica, as propriedades capacitivas do nanocompósito são mantidas. O valor de capacitância específica volumétrica do dispositivo após a torção foi de $76,7 \text{ F cm}^{-3}$, valor

aproximadamente 58 % menor que do material depositado sobre o eletrodo. Embora a queda do comportamento capacitivo do filme compósito do dispositivo tenha sido menor, deve ser lembrado que o material ativo aplicado sobre o eletrodo está na forma de filme fino e transparente, configuração pouco utilizada para a construção de um capacitor.

A estabilidade do dispositivo frente a 100 processos de torção foi avaliada e os resultados são apresentados na Figura 60. A deformação aplicada no dispositivo foi a mesma representada na imagem da Figura 58 (c).

A curva voltamétrica do dispositivo se mantém praticamente a mesma até 40 processos de deformação, com a presença dos pares redox da polianilina. O 40º ciclo foi o que apresentou menor valor de potencial de pico anódico e uma maior reversibilidade entre os estados da polianilina, com valores de 0,3595 V e 52,0 mV. Todavia, a partir do septuagésimo ciclo da voltametria, o potencial de pico anódico é deslocado para maiores valores de potencial e a mudança entre o estado isolante e condutor da polianilina se torna menos reversível, com valores de 0,478 V e 132 mV.

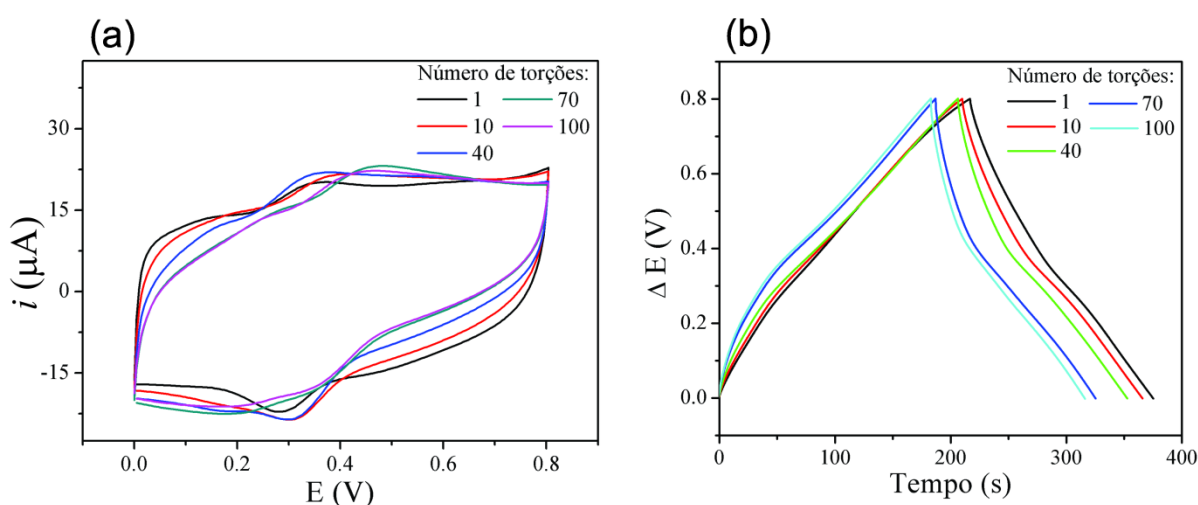


FIGURA 60 – Voltamogramas (a) e medidas de carga e descarga (b) do dispositivo sólido após deformações mecânicas consecutivas.

O tempo de carga e descarga do dispositivo apresentou uma diminuição do primeiro ciclo, o qual era de aproximadamente 375 segundos e para o centésimo ciclo, valor de 316 segundos (Figura 60 (b)). O valor de C_v teve uma queda de $76,7 \text{ F cm}^{-3}$ no primeiro ciclo para $64,5 \text{ F cm}^{-3}$, queda de 15,9 %. Embora o valor de C_v tenha diminuído após os processos de deformação consecutivos, deve ficar registrado que durante as torções do dispositivo, o mesmo apresentou desgaste mecânico, com os

eletrodos se soltando do eletrólito sólido que os mantinham unidos. Assim, a diminuição das propriedades capacitivas do dispositivo teve maior influência da baixa estabilidade mecânica do eletrólito sólido do que pela estabilidade do filme compósito na forma de filme fino. ^[118-119] A retenção de 84 % das propriedades capacitivas após 100 deformações é um valor relativamente baixo comparado a outros dispositivos sólidos, tais como nanocompósitos de MWNT/PAni (92 % de retenção após 50 ciclos de deformação) ^[120] e MnO₂/nanotubos de carbono ^[121] (99 % de retenção após 100 ciclos de deformação). Embora tenha apresentado uma menor capacidade de retenção, o nanocompósito SWNT/PAni obtido pelo método interfacial possui um grande potencial para aplicação em pseudocapacitores sólidos, pois não há relato na literatura de dispositivos preparados a partir de filmes finos interfaciais. Uma forma de melhorar a estabilidade do dispositivo sólido sob processos de deformação mecânica pode ser alcançada utilizando um separador sólido com maior resistência mecânica.

A estabilidade do dispositivo, sem qualquer tipo de deformação, frente a 1000 ciclos de carga e descarga, como também a janela de potencial de funcionamento do capacitor sólido foram avaliadas e os resultados são apresentados na Figura 61 (a).

O dispositivo apresentou retenção das propriedades capacitivas de aproximadamente 88 % após os 1000 ciclos de carga e descarga. A manutenção do comportamento capacitivo após todos estes ciclos de carga e descarga é satisfatório comparado a outros sistemas, como em dispositivos construídos utilizando compósitos entre polianilina, nanofitas de grafeno e nanotubos de carbono. ^[87]

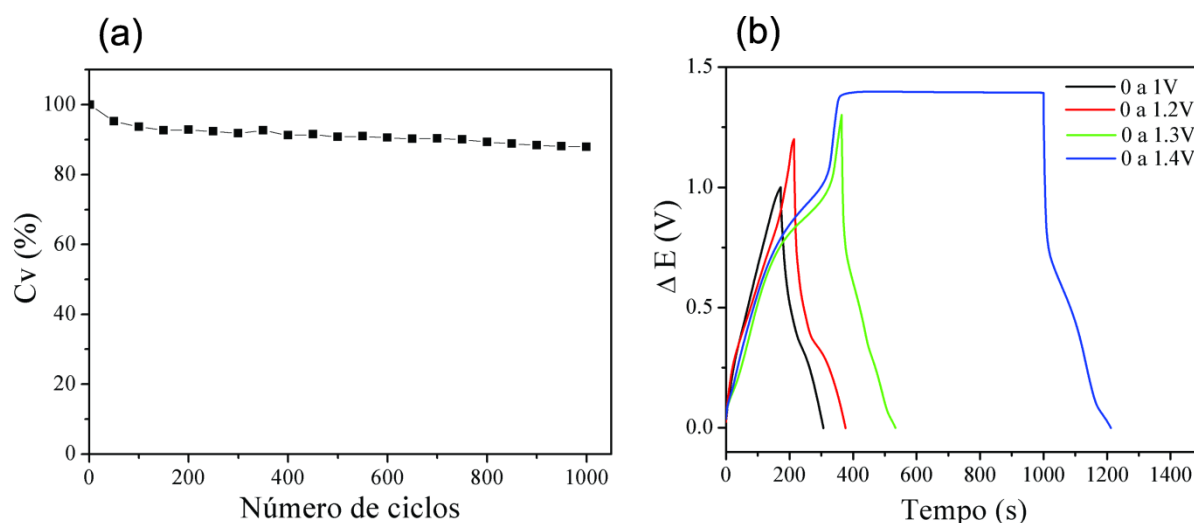


FIGURA 61 – Medidas de estabilidade frente a medidas de carga e descarga (a) e avaliação da janela de potencial (b) do capacitor sólido.

A janela de potencial do dispositivo foi testada de 1 V a 1,4 V para avaliar qual o potencial limite para os processos de carga e descarga (Figura 61 (b)). A curva do filme compósito no intervalo de potencial entre 0 a 1 V apresentou um perfil simétrico, mostrando um equilíbrio entre os processos de entrada e saída de íons. Entretanto, com o aumento de janela de potencial, as curvas de carga e descarga apresentaram um perfil assimétrico, principalmente a curva da janela de potencial até 1,3 V. Quando o limite superior determinado foi de 1,4 V, o nanocompósito conseguiu alcançar apenas o potencial de 1,398 V e não deu início ao processo de descarga até o tempo delimitado pelo equipamento. A limitação para essa janela de potencial pode ser atribuída ao eletrólito gel de PVA com solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , já que a utilização deste tipo de eletrólito impede a aplicação em maiores faixas de potencial. [118-119] A utilização de um eletrólito gel com a presença de líquidos iônicos tem sido uma alternativa promissora, pois permite a aplicação de potenciais acima de 2 V. [118-119, 122]

O comportamento do dispositivo sólido também foi avaliado por EIE. O mesmo circuito equivalente representado na Figura 28 foi utilizado para calcular os valores de resistência de solução e resistência a transferência de carga do dispositivo sólido. A curva de Nyquist pode ser observada na Figura 62.

Um comportamento muito parecido aos compósitos depositados sobre o FTO apresentados no item 4.1 pode ser observado para a curva de Nyquist do dispositivo sólido, com a presença de um arco na região de alta frequência e a presença de uma linha vertical na região de baixa frequência. [87, 89]

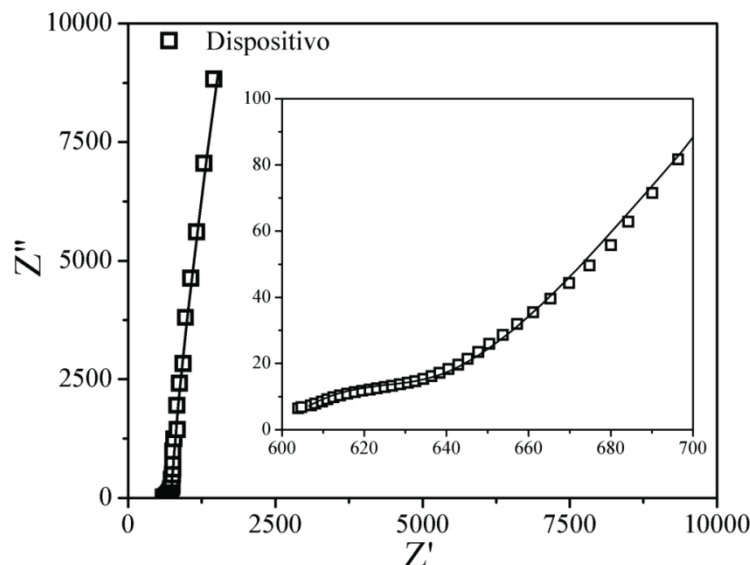


FIGURA 62 – Curva de Nyquist do dispositivo sólido construído a partir do filme composto SWNT/PAni 1:96.

A resistência de solução do dispositivo sólido foi muito maior comparado aos demais materiais, com valor de 603 Ω , atribuído ao uso de um eletrólito gel com permeabilidade baixa (PVA) e também à utilização de um substrato parcialmente isolante. O dispositivo sólido apresentou um elevado valor de resistência à transferência de carga, sendo esse igual a 23,2 Ω . Embora o substrato flexível tenha sido recoberto com ouro metálico para contato elétrico, o recobrimento é parcial e parte do substrato isolante fica exposto. Além disso, a utilização do separador sólido gel de poli(vinil) álcool de caráter isolante que pode permear através dos poros do compósito também pode prejudicar a condutividade eletrônica da polianilina. Uma maneira de minimizar esse efeito é através da utilização de separadores sólidos comerciais, os quais apresentam porosidade controlada, como também a utilização de eletrólitos com líquidos iônicos, os quais apresentam menores valores de resistência, além de permitirem a aplicação de uma maior janela de potencial.

4.4.2 Capacitor sólido flexível grafeno/PAni 20 μL

A construção desse dispositivo sólido seguiu a mesma configuração do dispositivo apresentado no item anterior, substituindo logicamente o compósito SWNT/PAni pelo compósito grafeno/PAni com 20 μL de anilina.

A imagem fotográfica do dispositivo sólido na Figura 63 (a) mostra um dispositivo similar ao do compósito com SWNT. Na Figura 63 (b) é possível perceber

que o separador sólido gel e o substrato de PET são os materiais que tem maior contribuição na espessura do dispositivo. A espessura do filme compósito no filme é imperceptível a partir da imagem fotográfica. Da mesma forma que o dispositivo apresentado anteriormente, esse se mostra resistente quando submetido à deformação mecânica (torção), conforme pode ser observado na Figura 63 (c). O separador gel atua também como uma espécie de cola para manter unidos os dois eletrodos contendo o material ativo.

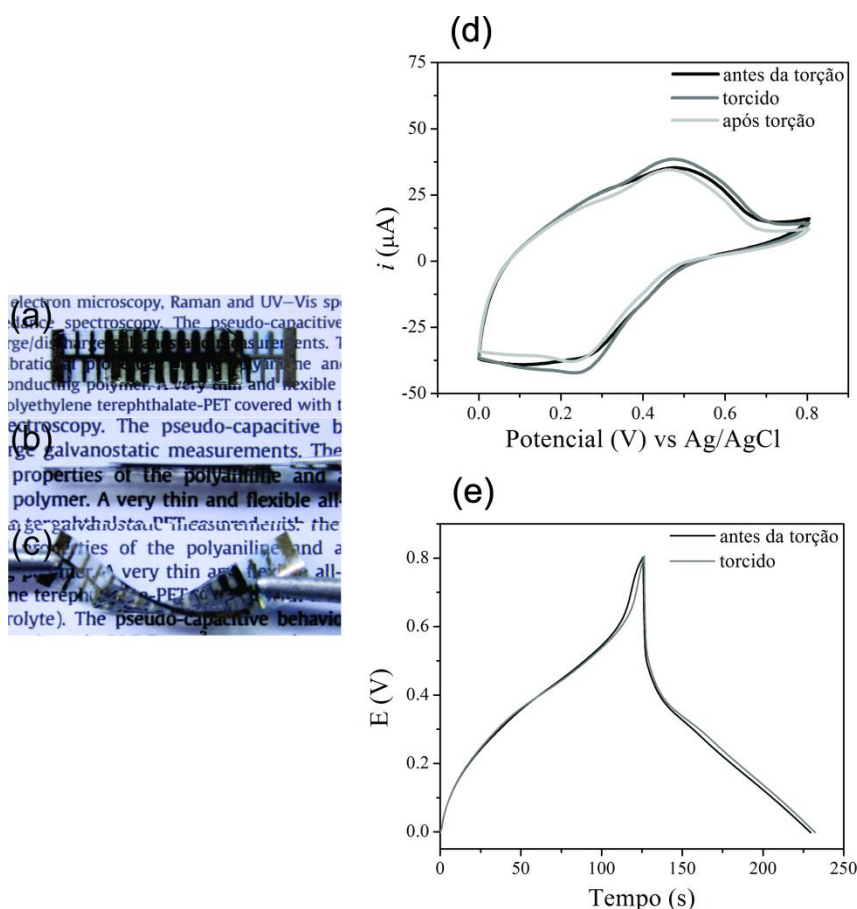


FIGURA 63 – Imagens fotográficas do capacitor sólido grafeno/PAni 20 μL antes da torção (a), disposto lateralmente (b) e torcido (c), voltamogramas do capacitor sob diferentes configurações (d) e medidas de carga e descarga do capacitor antes e durante torção (e).

Os voltamogramas do capacitor sólido do filme compósito grafeno/PAni com 20 μL de anilina sob diferentes configurações na Figura 63 (d) exibiram perfis diferentes do dispositivo construído a partir do compósito com SWNT. Os pares redox aqui são mais bem definidos e o claramente observado um pico anódico em 0,47 V, referente à conversão da polianilina da forma leucoesmeraldina a esmeraldina. Como

observado no dispositivo anterior, os pares redox se tornam mais bem definidos após a deformação mecânica do capacitor sólido.

O tempo de carga e descarga do capacitor sólido se manteve inalterado mesmo sob processo de deformação mecânica (Figura 63 (e)), indicando que os filmes compósitos mantem o comportamento capacitivo mesmo quando torcido. O valor de C_v desse capacitor sólido foi calculado a partir da equação (2) e o valor foi de $95,5 \text{ F cm}^{-3}$. Assim como no dispositivo com SWNT/PAni, houve uma queda no valor de C_v para o capacitor sólido em relação ao material ativo sob FTO, sendo essa queda em torno de 64 %. Esse resultado confirma que a queda no valor de C_v está associada a construção do dispositivo e não a um problema do filme compósito, pois em ambos os casos houve diminuição do comportamento capacitivo dos compósitos.

4.4.3 Capacitor sólido flexível GQM

A síntese de filmes finos e transparentes pelo método interfacial permite que esses materiais sejam destinados a diferentes aplicações, por exemplo, no preparo de substratos flexíveis que são transparentes e condutores elétricos. Conforme descrito anteriormente, nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR) desenvolveu filmes compósitos entre MWNT e polianilina com a presença do polímero sob efeito de dopagem secundária. Esse processo resulta em uma alteração muito grande na condutividade eletrônica, com valores de resistência de folha em torno de $295 \Omega \square^{-1}$ com transmitância de 89 % em 550 nm. ^[18] Assim, o dispositivo construído consiste de um substrato transparente condutor de MWNT/PAni e um material capacitivo preparado a partir do filme de SWNT/PAni.

A imagem fotográfica dos filmes compósitos depositados sobre o substrato flexível na Figura 64 (a) mostra um filme transparente e macroscopicamente homogêneo. O filme permanece sem qualquer tipo de dano físico mesmo ao submeter o substrato a um processo de deformação. O dispositivo sólido construído a partir de dois eletrodos contendo os filmes compósitos (Figura 64 (b)) mostra que o dispositivo se mantém transparente mesmo ao unir os dois eletrodos.

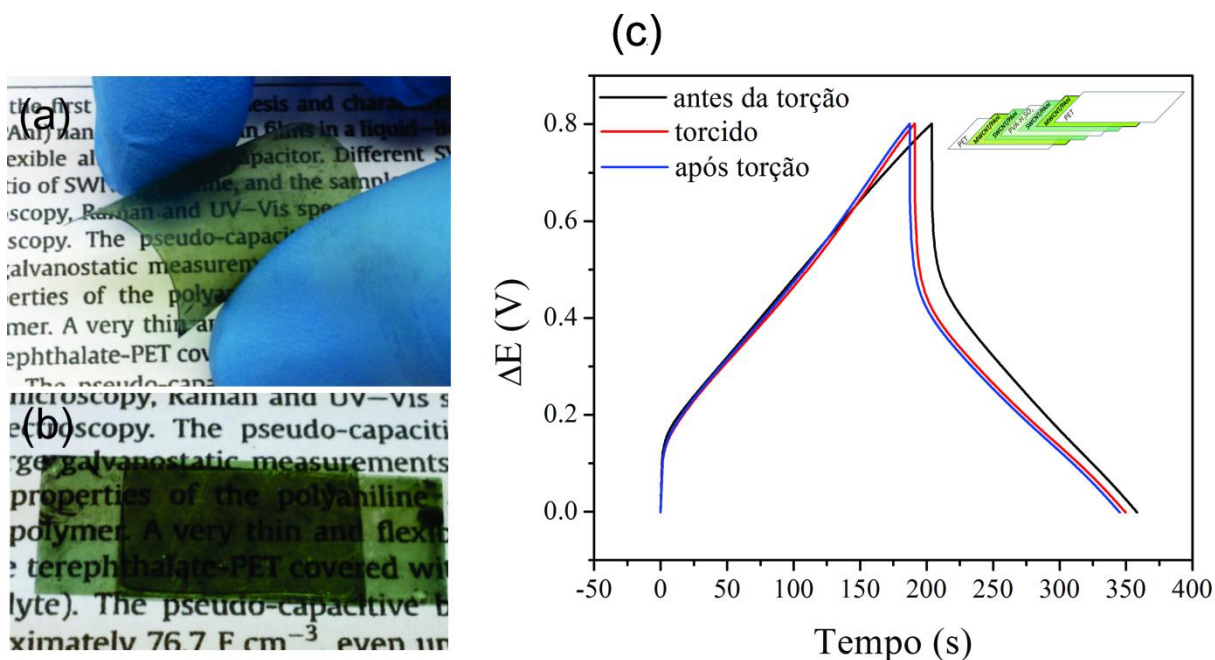


FIGURA 64 – Imagens fotográficas do filme compósito entre MWNT/PAni sob dopagem secundária e SWNT/PAni sobre substrato flexível (a) e do dispositivo construído a partir de dois eletrodos (b) e tempo de carga e descarga em função do potencial (c).

O tempo de carga e descarga do capacitor sólido permaneceu praticamente inalterado durante e após submeter esse dispositivo a um processo de deformação mecânica, com uma queda de aproximadamente 3 % no tempo de armazenamento e liberação de energia elétrica. O valor de C_v do capacitor sólido foi calculado a partir da equação (2), sendo esse de $50,0 \text{ F cm}^{-3}$. Esse valor é 35 e 48 % menor que os valores encontrados para os capacitores sólidos construídos a partir dos filmes compósitos entre SWNT/PAni 1:96 ($76,7 \text{ F cm}^{-3}$) e grafeno/PAni 20 μL ($95,5 \text{ F cm}^{-3}$). Um valor maior de C_v era esperado para esse capacitor sólido, pois o substrato condutor, além de realizar o transporte eletrônico, atua também como material pseudocapacitivo, o que deveria proporcionar um incremento no valor de C_v . O pior desempenho desse capacitor sólido em relação aos outros pode ser atribuído ao filme de SWNT/PAni com condutividade eletrônica baixa em relação ao substrato condutor entre MWNT e polianilina. Uma maneira de aumentar o valor de C_v desse capacitor sólido seria possível através da dopagem secundária do filme de SWNT/PAni a fim de aumentar a condutividade eletrônica desse filme compósito, ou ainda construir um dispositivo apenas com o filme de SWNT/PAni sob dopagem secundária, pois é conhecido que a condutividade eletrônica dos SWNT é maior comparado aos MWNT.

4.5 COMPARATIVO ENTRE OS VALORES DE C_v COM A LITERATURA

Nesse trabalho foram desenvolvidos três métodos para obtenção de filmes compósitos envolvendo nanoestruturas de carbono e polianilina, todos eles utilizando o sistema interfacial de produção de filmes. O primeiro método utilizou uma dispersão de SWNT em solvente orgânico, o segundo fez o uso de soluções de sais de nanotubos carregados negativamente em solventes polares apróticos e o terceiro utilizou grafeno sintetizado quimicamente. Foram construídos também capacitores sólidos sobre substratos flexíveis a partir de alguns desses filmes compósitos.

Os melhores valores de C_v para cada um dos sistemas desenvolvidos nesse trabalho foram de $184,8 \text{ F cm}^{-3}$ para o filme compósito entre SWNT/PAni 1:96, de $231,4 \text{ F cm}^{-3}$ para o filme compósito SWNT_{intercalação}/PAni 1:200 e $267,2 \text{ F cm}^{-3}$ para o filme compósito grafeno/PAni com 20 μL de anilina. Os capacitores sólidos construídos a partir dos filmes compósitos SWNT/PAni 1:96 e grafeno/PAni com 20 μL de anilina apresentaram valores de C_v de 76,7 e 95,5 F cm^{-3} .

Ao compararmos os valores de C_v entre os filmes compósitos, fica claro que a individualização dos nanotubos de carbono pelo método de intercalação de potássio causou um aumento no comportamento capacitivo do nanocompósito. Embora o volume de anilina seja duas vezes maior, o compósito com SWNT_{intercalação} 1:100 também apresentou valor de C_v maior ($214,5 \text{ F cm}^{-3}$). Dentre todos os compósitos, o filme entre grafeno/PAni com 20 μL de anilina apresentou o maior valor de C_v . Esse comportamento capacitivo é resultante do efeito de dopagem secundária causado pelas folhas de grafeno sintetizadas quimicamente a partir do benzeno e das espécies de ferro provenientes do FeCl_3 .

Comparando os resultados de capacitância específica volumétrica obtidos nesse trabalho com outros trabalhos descritos na literatura (Tabela 3), pode ser observado que embora os resultados desenvolvidos nesse trabalho não sejam os maiores, esses apresentam valores próximos. Somado a isso, deve ser ressaltado que nenhum dos resultados apresentados na Tabela 3 corresponde a um compósito na forma de filme fino e transparente, o que proporciona um destaque maior ao trabalho desenvolvido nesse projeto. Isso porque os compósitos sintetizados na forma de filmes finos pelo método interfacial mostram características adicionais além dos valores de capacitância específica como, por exemplo, a propriedade de

transparência, possibilitando que esses materiais sejam aplicados para armazenamento de energia elétrica em dispositivos que essa característica ótica seja requisitada.

TABELA 6 – VALORES DE C_v OBTIDOS NESSE TRABALHO COM OUTROS DESCRITOS NA LITERATURA.

Amostra	C_v (F cm ⁻³)	Referência
SWNT/PAni 1:96	184,7	Esse trabalho
SWNT_{intercalação}/PAni 1:200	231,4	Esse trabalho
Grafeno/PAni 20 µL	267,2	Esse trabalho
*CS SWNT/PAni 1:96	76,7	Esse trabalho
*CS Grafeno/PAni 20 µL	95,5	Esse trabalho
*CS GQM	50,0	Esse trabalho
Grafeno/PAni/NTC	188	[55]
Grafeno/PAni	153	[55]
MWNT/PAni/MnO₂	296	[123]
MWNT/GO	58	[124]
PAni/CNTA	500	[83]
PPy/NTC/Grafeno	122	[125]

*CS = capacitor sólido

O comportamento capacitivo dos materiais preparados nesse trabalho pode também ser comparado a outros da literatura em função da densidade de energia (Wh cm⁻³) e da densidade de potência (W cm⁻³) através da curva de Ragone. A densidade de energia indica quanto de energia pode ser fornecida em um intervalo de tempo e a densidade de potência indica a intensidade com que essa energia é fornecida. Conforme indicado na Figura 1 (a), os diferentes materiais podem ser separados em baterias ou capacitores dependendo dos valores de densidade de energia e potência. A Figura 65 mostra uma curva de Ragone com alguns valores da literatura para bateria e capacitores comerciais, além de capacitores preparados a partir da redução de grafeno por laser [126], e esses são comparados aos valores de densidade de energia e de potência dos materiais preparados nesse trabalho que apresentaram os maiores valores de C_v para cada sistema.

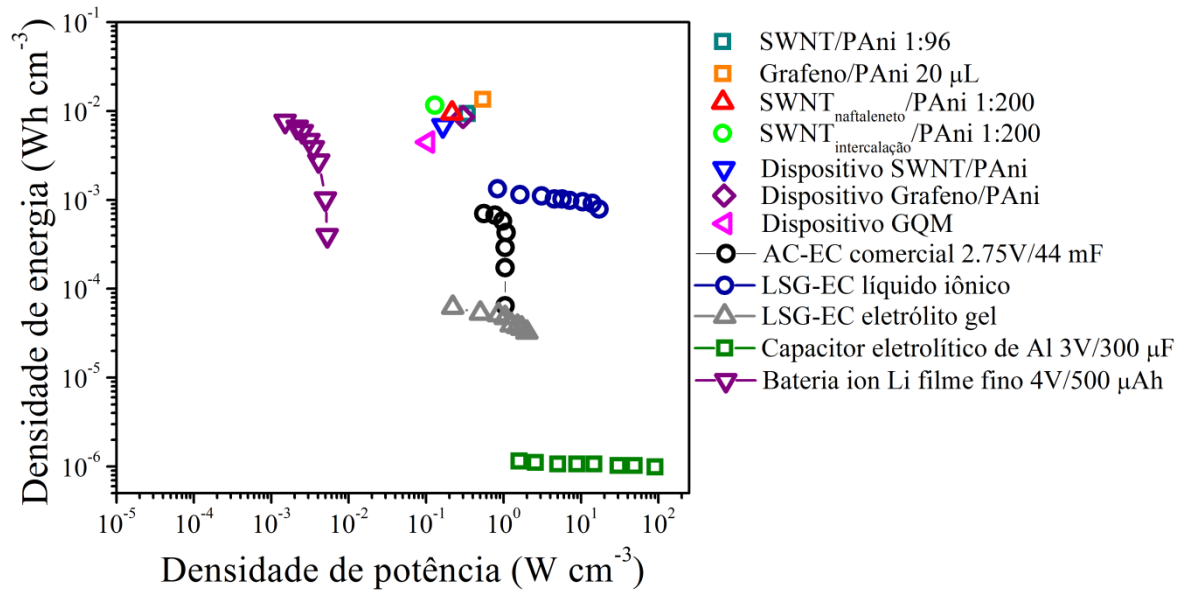


FIGURA 65 – Curva de Ragone dos compósitos preparados nesse trabalho e outros descritos na literatura ^[126] (Adaptado de ^[126]).

Os valores de densidade de energia e densidade de potência foram calculados a partir das equações (4) e (5)

$$E = \frac{Cv \times Vmáx^2}{2} \quad (4)$$

e

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (5)$$

onde Cv é a capacitância específica volumétrica ($F\ cm^{-3}$), $Vmáx$ é o potencial máximo alcançado durante a medida de carga e descarga (V) e Δt é a variação de tempo durante o processo de descarga.

Como observado na Figura 65, os valores de densidade de potência dos materiais preparados nesse trabalho, embora não sejam os maiores, são compatíveis com alguns capacitores descritos na literatura. Deve ser ressaltado novamente que comparado aos materiais descritos na literatura e apresentados no gráfico da Figura 65, os compósitos preparados nesse trabalho são os únicos na forma de filmes finos e transparentes, em que uma pequena quantidade de materiais é utilizada. O resultado que mais se destaca nesse gráfico é o valor de densidade de energia

encontrado para todos os materiais desenvolvidos nessa tese, sendo compatíveis ou maiores quando comparados aos valores para uma bateria de íon lítio. Esse resultado indica a multifuncionalidade dos compósitos preparados pelo método interfacial e vai de encontro ao que os pesquisadores buscam em dispositivos armazenadores de energia, que é de desenvolver um único material que una as melhores características de baterias e capacitores.

5 CONCLUSÕES

É possível concluir a partir dos resultados obtidos nesse trabalho que o método interfacial para obtenção de filmes compósitos finos e transparentes estabilizados na interface entre dois líquidos imiscíveis é versátil e permite que compósitos possam ser sintetizados entre polianilina e diferentes nanoestruturas de carbono sp^2 (no presente trabalho com nanotubos de carbono de paredes simples e grafeno sintetizado quimicamente).

Três métodos foram adotados para processamento das nanoestruturas de carbono e síntese dos nanocompósitos: dispersão dos SWNT utilizando ultrassom de ponta em solvente orgânico; individualização dos SWNT por um método de transferência de carga e formação de soluções de sais de nanotubos em solventes polares apróticos e síntese química de grafeno a partir do benzeno.

O primeiro método de processamento dos SWNT resultou em filmes compósitos onde foi verificada uma interação entre nanotubos e polianilina dependente da razão entre esses dois materiais, embora uma distribuição dos SWNT na forma de feixes de nanotubos na matriz polimérica tenha sido detectada. Ainda assim, foi possível modular as propriedades capacitivas dos compósitos ajustando a proporção entre as SWNT e anilina.

A partir dos filmes compósitos obtidos pelo processamento dos SWNT pelo segundo método é possível concluir que a individualização dos nanotubos acarretou em um incremento nas propriedades capacitivas dos nanomateriais. Deve ser ressaltado aqui que a síntese da polianilina na forma de sal esmeraldina foi alcançada sem a utilização de fase aquosa, algo inovador ao se tratar da síntese da polianilina.

O método de produção de filmes compósitos preparados a partir da síntese química do grafeno apresentou caráter inovador e mostrou a possibilidade de sintetizar compósitos entre grafeno produzido a partir de um monômero simples e polianilina em uma única etapa. Também foi observado para esse sistema o melhor valor de C_v como resultado de um processo de dopagem secundária proporcionado pelo grafeno sintetizado *in situ* e espécies de ferro remanescentes da síntese.

Capacitores sólidos sobre substratos flexíveis foram construídos a partir desses filmes interfaciais. Foi apresentado também que é possível construir um capacitor sólido e flexível fazendo o uso exclusivamente dos filmes interfaciais, resultando em

dispositivos armazenadores de energia elétrica flexíveis e transparentes. Esse resultado tem um grande apelo tecnológico e possibilita a aplicação desses capacitores como parte integrante em dispositivos portáteis que aliam o conceito de transparência e flexibilidade.

Por fim, os resultados apresentados nesse trabalho corroboram a versatilidade do método interfacial para produção de filmes finos, deixando em aberto uma gama de materiais para serem processados utilizando essa ferramenta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASHOK KUMAR, N., BAEK, J.-B., Electrochemical supercapacitors from conducting polyaniline-graphene platforms. **Chemical Communications**, v. 50, p.6298-6308, 2014.
- [2] SERRANO, E., RUS, G., GARCIA-MARTINEZ, J., Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p.2373-2384, 2009.
- [3] SONG, Y. I., YANG, C.-M., KIM, D. Y., KANO, H., KANEKO, K., Flexible transparent conducting single-wall carbon nanotube film with network bridging method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p.365-371, 2008.
- [4] ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, p.3906-3924, 2010.
- [5] WOLTORNIST, S. J., OYER, A. J., CARRILLO, J.-M. Y., DOBRYNIN, A. V., ADAMSON, D. H., Conductive thin films of pristine graphene by solvent interface trapping. **ACS Nano**, v. 7, p.7062-7066, 2013.
- [6] YU, G., XIE, X., PAN, L., BAO, Z., CUI, Y., Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. **Nano Energy**, v. 2, p.213-234, 2013.
- [7] RAMYA, R., SIVASUBRAMANIAN, R., SANGARANARAYANAN, M. V., Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—Progress and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 101, p.109-129, 2013.
- [8] SNOOK, G. A., KAO, P., BEST, A. S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, p.1-12, 2011.
- [9] SHUKLA, A. K., BANERJEE, A., RAVIKUMAR, M. K., JALAJAKSHI, A., Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. **Electrochimica Acta**, v. 84, p.165-173, 2012.
- [10] SIMON, P., GOGOTSI, Y., Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, v. 7, p.845-854, 2008.
- [11] ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p.1-47, 2013.
- [12] LI, D., HUANG, J., KANER, R. B., Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, p.135-145, 2008.
- [13] MACDIARMID, A. G., "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p.2581-2590, 2001.
- [14] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [15] BHADRA, S., KHASTGIR, D., SINGHA, N. K., LEE, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p.783-810, 2009.
- [16] BAVIO, M. A., ACOSTA, G. G., KESSLER, T., Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline – Carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 245, p.475-481, 2014.
- [17] HUANG, J., VIRJI, S., WEILLER, B. H., KANER, R. B., Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p.314-315, 2003.

- [18] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p.1490-1499, 2013.
- [19] WANG, Y., JING, X., Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, p.344-351, 2005.
- [20] TRAN, H. D., D'ARCY, J. M., WANG, Y., BELTRAMO, P. J., STRONG, V. A., KANER, R. B., The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.3534-3550, 2011.
- [21] HUANG, J., KANER, R. B., A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p.851-855, 2004.
- [22] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p.85-92, 1995.
- [23] XIE, H.-Q., MA, Y.-M., GUO, J.-S., Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. **Synthetic Metals**, v. 123, p.47-52, 2001.
- [24] MIRRI, F., MA, A. W. K., HSU, T. T., BEHABTU, N., EICHMANN, S. L., YOUNG, C. C., TSENTALOVICH, D. E., PASQUALI, M., High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. **ACS Nano**, v. 6, p.9737-9744, 2012.
- [25] NOKED, M., OKASHY, S., ZIMRIN, T., AURBACH, D., Thick vertically aligned carbon nanotube/carbon composite electrodes for electrical double-layer capacitors. **Carbon**, v. 58, p.134-138, 2013.
- [26] STOLLER, M. D., PARK, S., ZHU, Y., AN, J., RUOFF, R. S., Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, p.3498-3502, 2008.
- [27] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [28] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p.132-145, 2009.
- [29] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [30] BONACCORSO, F., SUN, Z., HASAN, T., FERRARI, A. C., Graphene photonics and optoelectronics. **Nature Photonics**, v. 4, p.611-622, 2010.
- [31] DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**, Springer, 2008.
- [32] RAO, C. E. N. E. R., SOOD, A. E. K., SUBRAHMANYAM, K. E. S., GOVINDARAJ, A., Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p.7752-7777, 2009.
- [33] ZHI, L., MULLEN, K., A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p.1472-1484, 2008.
- [34] CHEN, L., HERNANDEZ, Y., FENG, X., MÜLLEN, K., From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.7640-7654, 2012.
- [35] SALVATIERRA, R. V., SOUZA, V. H. R., MATOS, C. F., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces. **Carbon**, v. 93, p.924-932, 2015.

- [36] LUO, J., JANG, H. D., HUANG, J., Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors. **ACS Nano**, v. 7, p.1464-1471, 2013.
- [37] WANG, Y., SHI, Z., HUANG, Y., MA, Y., WANG, C., CHEN, M., CHEN, Y., Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.13103-13107, 2009.
- [38] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [39] OBERLIN, A., ENDO, M., KOYAMA, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, p.335-349, 1976.
- [40] IJIMA, S., ICHIHASHI, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature** v.354, p.56-58 1993.
- [41] BETHUNE, D., KLANG, C., DE VRIES, M., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J., BEYERS, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p.605-607 1993.
- [42] TERRONES, M., Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p.419-501, 2003.
- [43] ODOM, T. W., HUANG, J.-L., KIM, P., LIEBER, C. M., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, p.62-64, 1998.
- [44] CHENG, Q., DEBNATH, S., O'NEILL, L., HEDDERMAN, T. G., GREGAN, E., BYRNE, H. J., Systematic Study of the Dispersion of SWNTs in Organic Solvents. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.4857-4863, 2010.
- [45] CHENG, Q., DEBNATH, S., GREGAN, E., BYRNE, H. J., Ultrasound-Assisted SWNTs Dispersion: Effects of Sonication Parameters and Solvent Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.8821-8827, 2010.
- [46] MANIVANNAN, S., JEONG, I. O., RYU, J. H., LEE, C. S., KIM, K. S., JANG, J., PARK, K. C., Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous and organic solvents through a polymer wrapping functionalization. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, p.223-229, 2009.
- [47] WHITE, B., BANERJEE, S., O'BRIEN, S., TURRO, N. J., HERMAN, I. P., Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.13684-13690, 2007.
- [48] PÉNICAUD, A., POULIN, P., DERRÉ, A., ANGLARET, E., PETIT, P., Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.8-9, 2004.
- [49] PÉNICAUD, A., DRAGIN, F., PÉCASTAINGS, G., HE, M., ANGLARET, E., Concentrated solutions of individualized single walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 67, p.360-367, 2014.
- [50] VOIRY, D., DRUMMOND, C., PÉNICAUD, A., Portrait of carbon nanotube salts as soluble polyelectrolytes. **Soft Matter**, v. 7, p.7998-8001, 2011.
- [51] OUEINY, C., BERLIOZ, S., PERRIN, F.-X., Carbon nanotube–polyaniline composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p.707-748, 2014.
- [52] NIU, Z., LUAN, P., SHAO, Q., DONG, H., LI, J., CHEN, J., ZHAO, D., CAI, L., ZHOU, W., CHEN, X., XIE, S., A "skeleton/skin" strategy for preparing ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube/polyaniline films for high performance supercapacitor electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p.8726-8733, 2012.
- [53] ZHOU, S., ZHANG, H., ZHAO, Q., WANG, X., LI, J., WANG, F., Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors. **Carbon**, v. 52, p.440-450, 2013.

- [54] MENG, C., LIU, C., FAN, S., Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p.186-189, 2009.
- [55] LU, X., DOU, H., YANG, S., HAO, L., ZHANG, L., SHEN, L., ZHANG, F., ZHANG, X., Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film. **Electrochimica Acta**, v. 56, p.9224-9232, 2011.
- [56] MENG, C., LIU, C., CHEN, L., HU, C., FAN, S., Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 10, p.4025-4031, 2010.
- [57] SHI, S., XU, C., YANG, C., LI, J., DU, H., LI, B., KANG, F., Flexible supercapacitors. **Particuology**, v. 11, p.371-377, 2013.
- [58] MOORE, F. G., RICHMOND, G. L., Integration or Segregation: How Do Molecules Behave at Oil/Water Interfaces? **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p.739-748, 2008.
- [59] PICKERING, S. U., CXCVI.-Emulsions. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 91, p.2001-2021, 1907.
- [60] SALVATIERRA, R. V., Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [61] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p.2592-2594, 2011.
- [62] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J., ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p.1490-1499, 2013.
- [63] SOUZA, V. H. R., HUSMANN, S., NEIVA, E. G. C., LISBOA, F. S., LOPES, L. C., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v.,
- [64] CAVA, C. E., SALVATIERRA, R. V., ALVES, D. C. B., FERLAUTO, A. S., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. **Carbon**, v. 50, p.1953-1958, 2012.
- [65] MARIANO, L. C., SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., KOEHLER, M., ZARBIN, A. J., ROMAN, L. S., Electrical Properties of Self-Assembled Films of Polyaniline/Carbon Nanotubes Composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p.24811-24818, 2014.
- [66] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [67] VARADACHARI, C. G., GHOSH, K., Dissolution of Iron Oxides. **Clay Research**, v. 25, p.1-19, 2006.
- [68] DO NASCIMENTO, G. M., KOBATA, P. Y. G., TEMPERINI, M. L. A., Structural and Vibrational Characterization of Polyaniline Nanofibers Prepared from Interfacial Polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p.11551-11557, 2008.
- [69] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A Simple Two-Phase Route to Silver

Nanoparticles/Polyaniline Structures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.

[70] MAEDA, Y., KIMURA, S., KANDA, M., HIRASHIMA, Y., HASEGAWA, T., WAKAHARA, T., LIAN, Y., NAKAHODO, T., TSUCHIYA, T., AKASAKA, T., Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.10287-10290, 2005.

[71] TIAN, Y., JIANG, H., PFALER, J., ZHU, Z., NASIBULIN, A. G., NIKITIN, T., AITCHISON, B., KHRIACHTCHEV, L., BROWN, D. P., KAUPPINEN, E. I., Analysis of the size distribution of single-walled carbon nanotubes using optical absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p.1143-1148, 2010.

[72] SALVATIERRA, R. V., MOURA, L. G., OLIVEIRA, M. M., PIMENTA, M. A., ZARBIN, A. J. G., Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, p.1094-1100, 2012.

[73] HUANG, W., MACDIARMID, A., Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v. 34, p.1833-1845, 1993.

[74] DO NASCIMENTO, G. M., SILVA, T. B., CORIO, P., DRESSELHAUS, M. S., Charge-transfer behavior of polyaniline single wall carbon nanotubes nanocomposites monitored by resonance Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p.1587-1593, 2010.

[75] DA SILVA, J., DE TORRESI, S., DE FARIA, D., TEMPERINI, M., Raman characterization of polyaniline induced conformational changes. **Synthetic Metals**, v. 101, p.834-835, 1999.

[76] COLOMBAN, P., FOLCH, S., GRUGER, A., Vibrational study of short-range order and structure of polyaniline bases and salts. **Macromolecules**, v. 32, p.3080-3092, 1999.

[77] COCHET, M., LOUARN, G., QUILLARD, S., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, p.1041-1049, 2000.

[78] ŠEDĚNKOVÁ, I., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.2147-2157, 2008.

[79] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., SOUZA FILHO, A. G., SAITO, R., Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p.2043-2061, 2002.

[80] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p.47-99, 2005.

[81] ZHANG, A., CUI, C., LEE, J. Y., Electrochemical degradation of polyaniline in HClO_4 and H_2SO_4 . **Synthetic Metals**, v. 72, p.217-223, 1995.

[82] ELKAIS, A. R., GVOZDENOVIC, M. M., JUGOVIC, B. Z., STEVANOVIĆ, J. S., NIKOLIĆ, N. D., GRGUR, B. N., Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p.32-35, 2011.

[83] ZHANG, H., CAO, G., WANG, W., YUAN, K., XU, B., ZHANG, W., CHENG, J., YANG, Y., Influence of microstructure on the capacitive performance of polyaniline/carbon nanotube array composite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p.1153-1159, 2009.

- [84] GUPTA, V., MIURA, N., Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.1721-1726, 2006.
- [85] PEREIRA, L. F. C., FERREIRA, M. S., Electronic transport on carbon nanotube networks: A multiscale computational approach. **Nano Communication Networks**, v. 2, p.25-38, 2011.
- [86] PEREIRA, L. F. C. R., C.G.; LATGÉ, A.; COLEMAN, J.N.; FERREIRA, M.S., Upper bound for the conductivity of nanotube networks. **Applied Physics Letters**, v. 95, 2009.
- [87] LIU, M., MIAO, Y.-E., ZHANG, C., TJIU, W. W., YANG, Z., PENG, H., LIU, T., Hierarchical composites of polyaniline-graphene nanoribbons-carbon nanotubes as electrode materials in all-solid-state supercapacitors. **Nanoscale**, v. 5, p.7312-7320, 2013.
- [88] KANG, J., WEN, J., JAYARAM, S. H., WANG, X., CHEN, S.-K., Electrochemical characterization and equivalent circuit modeling of single-walled carbon nanotube (SWCNT) coated electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 234, p.208-216, 2013.
- [89] CHENG, Q., TANG, J., SHINYA, N., QIN, L.-C., Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density. **Journal of Power Sources**, v. 241, p.423-428, 2013.
- [90] COSNIER, S. K., A. (ed.) 2010. Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications. WILEY-VCH, Weinheim. 280 pp.
- [91] BASNAYAKA, P. A., RAM, M. K., STEFANAKOS, E. K., KUMAR, A., Supercapacitors based on graphene–polyaniline derivative nanocomposite electrode materials. **Electrochimica Acta**, v. 92, p.376-382, 2013.
- [92] VALENTI, G., ZANGHERI, M., SANSALONI, S. E., MIRASOLI, M., PENICAUD, A., RODA, A., PAOLUCCI, F., Transparent Carbon Nanotube Network for Efficient Electrochemiluminescence Devices. **Chemistry – A European Journal**, v. 21, p.12640-12645, 2015.
- [93] WANG, Y., PUECH, P., GERBER, I., PÉNICAUD, A., Resonant Raman scattering of graphite intercalation compounds KC8, KC24, and KC36. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p.219-223, 2014.
- [94] SAITO, R., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., DRESSELHAUS, M., Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances In Physics**, v. 60, p.413-550, 2011.
- [95] SUZUKI, S., MAEDA, F., WATANABE, Y., OGINO, T., Electronic structure of single-walled carbon nanotubes encapsulating potassium. **Physical Review B**, v. 67, p.115418, 2003.
- [96] FISCHER, J. E., Chemical Doping of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1079-1086, 2002.
- [97] RAO, A. M., EKLUND, P. C., BANDOW, S., THESS, A., SMALLEY, R. E., Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. **Nature**, v. 388, p.257-259, 1997.
- [98] KOSYNKIN, D. V., LU, W., SINITSKII, A., PERA, G., SUN, Z., TOUR, J. M., Highly Conductive Graphene Nanoribbons by Longitudinal Splitting of Carbon Nanotubes Using Potassium Vapor. **ACS Nano**, v. 5, p.968-974, 2011.
- [99] BINKS, B. P., LUMSDON, S. O., Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions†. **Langmuir**, v. 16, p.8622-8631, 2000.
- [100] LI, D., KANER, R. B., Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p.968-975, 2006.

- [101] SAPURINA, Y. S., J., The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. **Russian Chemical Reviews**, v. 79, p.1123-1143, 2010.
- [102] ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p.1375-1387, 2008.
- [103] STEJSKAL, J., SAPURINA, I., TRCHOVÁ, M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p.1420-1481, 2010.
- [104] SALVATIERRA, R. V., Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos, **Doutorado**, Departamento de Química, 2014.
- [105] SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410-415, 2013.
- [106] WANG, G., YANG, J., PARK, J., GOU, X., WANG, B., LIU, H., YAO, J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.8192-8195, 2008.
- [107] PENG, Y., PARK, C., LAUGHLIN, D. E., Fe₃O₄ thin films sputter deposited from iron oxide targets. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p.7957-7959, 2003.
- [108] MEHL, H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 438, p.29-38, 2015.
- [109] GENOUD, F., KULSZEWICZ-BAJER, I., BEDEL, A., ODDOU, J. L., JEANDEY, C., PRON, A., Lewis Acid Doped Polyaniline. Part II: Spectroscopic Studies of Emeraldine Base and Emeraldine Hydrochloride Complexation with FeCl₃. **Chemistry of Materials**, v. 12, p.744-749, 2000.
- [110] DIMITRIEV, O. P., Doping of Polyaniline by Transition-Metal Salts. **Macromolecules**, v. 37, p.3388-3395, 2004.
- [111] VINODH KUMAR, S., MUKHERJEE, S., KRISHNA, J. B. M., DAS, D., SAHA, A., Spectroscopic investigation of iron salts doped polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p.2792-2797, 2009.
- [112] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S., GEIM, A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p.187401, 2006.
- [113] PEREIRA DA SILVA, J. E., DE FARIA, D. L. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [114] DE SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid-liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p.34-42, 2014.
- [115] HASSAN, M., REDDY, K. R., HAQUE, E., FAISAL, S. N., GHASEMI, S., I. MINETT, A., GOMES, V. G., Hierarchical assembly of graphene/polyaniline nanostructures to synthesize free-standing supercapacitor electrode. **Composites Science and Technology**, v. 98, p.1-8, 2014.

- [116] LIU, H., ZHANG, W., SONG, H., CHEN, X., ZHOU, J., MA, Z., Tremella-like graphene/polyaniline spherical electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 146, p.511-517, 2014.
- [117] CONG, H.-P., REN, X.-C., WANG, P., YU, S.-H., Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p.1185-1191, 2013.
- [118] PANDEY, G. P., RASTOGI, A. C., WESTGATE, C. R., All-solid-state supercapacitors with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated carbon fiber paper electrodes and ionic liquid gel polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 245, p.857-865, 2014.
- [119] PANDEY, G. P., HASHMI, S. A., Solid-state supercapacitors with ionic liquid based gel polymer electrolyte: Effect of lithium salt addition. **Journal of Power Sources**, v. 243, p.211-218, 2013.
- [120] LIN, H. L., L.;REN, J.;CAI, Z.;QIU, L.;YANG, Z.; PENG, H., Conducting polymer composite film incorporated with aligned carbon nanotubes for transparent, flexible and efficient supercapacitor. **Nature**, v. 3, p.1353, 2013.
- [121] KANG, Y. J., CHUNG, H., KIM, W., 1.8-V flexible supercapacitors with asymmetric configuration based on manganese oxide, carbon nanotubes, and a gel electrolyte. **Synthetic Metals**, v. 166, p.40-44, 2013.
- [122] YANG, X., ZHANG, F., ZHANG, L., ZHANG, T., HUANG, Y., CHEN, Y., A High-Performance Graphene Oxide-Doped Ion Gel as Gel Polymer Electrolyte for All-Solid-State Supercapacitor Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p.3353-3360, 2013.
- [123] LI, Q., LIU, J., ZOU, J., CHUNDER, A., CHEN, Y., ZHAI, L., Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/MnO₂ ternary coaxial nanostructures for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 196, p.565-572, 2011.
- [124] BYON, H. R., LEE, S. W., CHEN, S., HAMMOND, P. T., SHAO-HORN, Y., Thin films of carbon nanotubes and chemically reduced graphenes for electrochemical micro-capacitors. **Carbon**, v. 49, p.457-467, 2011.
- [125] LU, X., DOU, H., YUAN, C., YANG, S., HAO, L., ZHANG, F., SHEN, L., ZHANG, L., ZHANG, X., Polypyrrole/carbon nanotube nanocomposite enhanced the electrochemical capacitance of flexible graphene film for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 197, p.319-324, 2012.
- [126] EL-KADY, M. F., STRONG, V., DUBIN, S., KANER, R. B., Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. **Science**, v. 335, p.1326-1330, 2012.

ANEXO I – PUBLICAÇÕES ENTRE 2011-2015

- 1 **SOUZA, V. H. R.**, HUSMANN, S., NEIVA, E. G. C., LISBOA, F. S., LOPES, L. C., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. (2016).
- 2 SALVATIERRA, R. V., **SOUZA, V. H. R.**, MATOS, C. F., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. **Carbon**, v. 93, p.924-932, 2015.
- 3 NEIVA, E. G. C., **SOUZA, V. H. R.**, HUANG, K., PÉNICAUD, A., ZARBIN, A. J. G., Graphene/nickel nanoparticles composites from graphenide solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 453, p.28-35, 2015.
- 4 **DE SOUZA, V. H. R.**, OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p.34-42, 2014.

ANEXO II – Atribuição de bandas para espectroscopia Raman

- i) Bandas da polianilina na forma sal esmeraldina obtidos no espectro Raman utilizando laser vermelho (633 nm)^[60, 68, 72, 75-78].

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1646, 1401, 577	Modos vibracionais referentes a porções reticuladas (fenazina)
1618	ν C–C em anéis benzenóides
1584	ν C=C em anéis quinóides
1513	ν C=N em anéis quinóides
1487	ν C=N em anéis quinóides
1341	ν cátions-radicaís (pôlarons deslocalizados)
1322	ν cátions-radicaís (pôlarons localizados)
1257	ν C–N em unidades polarônicas
1173	δ C–H em anéis benzenóides (pôlarons)
1168	δ C–H em anéis quinóides (bipôlarons)
876	δ anéis benzenóides no plano
830	δ anéis quinóides no plano
814	δ C–H em anéis quinóides fora do plano
648	Modo vibracional do íon sulfato
435	δ C–C
296, 200	δ C–N–C